

N° d'ordre : 45

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre SAVARY

1^{re} Thèse. — Contribution à l'étude des esters de la pentaérythrite et des acides gras.

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 Janvier 1949 devant la Commission d'Examen.

MM. A. TIAN, Président,

L. MARGAILLAN	} Examineurs
P. ROUARD	

MARSEILLE

—
IMPRIMERIE MARSEILLAISE

24, Avenue du Prado

—
1950



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE
FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSES

PRÉSENTÉES
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention
DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR
Pierre SAVARY

1^{re} Thèse. — Contribution à l'étude des esters de la pentaérythrite et des acides gras.

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 Janvier 1949 devant la Commission d'Examen.

MM. A. TIAN, Président,

L. MARGAILLAN } Examineurs
P. ROUARD }

MARSEILLE
—
IMPRIMERIE MARSEILLAISE
24, Avenue du Prado
—

1950

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur :

M. FR. MARTY

Maître de Conférences de Mathématiques
(14 juin 1940)

Doyen et Professeur honoraire : M. A. MARCHAUD

Professeurs honoraires :

MM. M. CAULLERY, J. PÉRÈS, G. PETIT

Doyen : M. E. TRAYNARD **Assesseur :** M. P. CHOUX

Secrétaire : M. H. LANFRANCHI

Professeurs :

MM. A. TIAN	<i>Chimie générale</i>
E. TRAYNARD	<i>Calcul différentiel et intégral</i>
L. MARGAILLAN ...	<i>Chimie industrielle</i>
G. CORROY	<i>Géologie et minéralogie</i>
P. CHOUX	<i>Botanique générale</i>
R. THIRY	<i>Mécanique rationnelle</i>
P. ROUARD	<i>Physique générale</i>
J. VALENSI	<i>Mécanique des fluides</i>
P. DESNUELLE	<i>Chimie biologique</i>
R. CERIGHELLI	<i>Agronomie</i>
R. MÉRIGOUX	<i>Physique industrielle</i>
M. ABELOOS	<i>Zoologie générale</i>
N.	<i>Astronomie</i>
N.	<i>Chimie P. C. B.</i>

Professeur sans chaire

M. C. JAUSSERAN *Physique P. C. B.*

Chargé de Cours

M. P. BENOIT

Maîtres de Conférences :

MM. A. FAVRE	<i>Mécanique de l'atmosphère</i>
J. PÉRÈS	<i>Biologie animale</i>
M. EGER	<i>Mathématiques</i>
R. MOLINIER	<i>Biologie végétale</i>

Chargés de Conférences :

MM. J. ROUCH	<i>Océanographie</i>
G. MALCUIT	<i>Botanique appliquée</i>
E. CALVET	<i>Chimie</i>
J. TIMON-DAVID ..	<i>Zoologie agricole</i>
M ^{me} S. TAXY-FABRE ...	<i>Géographie physique et géologie appliquée</i>

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. E. MEISSONNIER, H. BIMAR, D. RICARD, R. PADOVA



Errata

- Page 5. — Ligne 22 : au lieu de *par pH*, lire : *de pH*.
- « 10. — Ligne 19 : au lieu de *octapalmitate* et *octastéarate*, lire *octopalmitate* et *octostéarate*.
- « 29. — Ligne 11 : au lieu de $(\text{CHO}_2\text{H})_3$, lire $(\text{CH}_2\text{OH})_3$.
- « 35. — Ligne 27 : au lieu de *augmetent*, lire *augmentent*.
- « 42. — Deuxième colonne du tableau, ligne 3 : il manque le chiffre 8.
- « 48. — Troisième colonne du tableau 3, ligne 6 : au lieu de 2 h. 30, lire 1 h. 45.
- « 54. — Ligne 4 : au lieu de *volatibilité*, lire *volatilité*.
- « 66. — Ligne 24 : au lieu de *cesser*, lire *casser*.
- « 70. — Ligne 28 : au lieu de 110, lire 76.
78. — Ligne 20 : lire
$$\text{PBB} = \left(1 - \frac{\text{NA}}{\text{N}}\right)^2$$
- « 78. — Ligne 21 : lire
$$\text{PAB} = 2 \left(1 - \frac{\text{NA}}{\text{N}}\right) \times \frac{\text{NA}}{\text{N}}$$
- « 90. — Ligne 3 : lire
$$\frac{\text{C}^6_{\text{NA}}}{\text{C}^6_{\text{N}}} = \left(\frac{\text{NA}}{\text{N}}\right)^6$$
- « 105. — Dernière colonne du tableau 4, lire *Iode* au lieu de *Brome*.
- « 108. — Ligne 6 en remontant : lire « ce que fait *prévoir* la loi de distribution ».
- « 110. — Ligne 4 : au lieu d'*incice*, lire *indice*.
- « 114. — Ligne 6 : au lieu de *telle*, lire *tel*.
- « 115. — Ligne 8 : au lieu d'*apposée*, lire *opposée*.

TABLE DES MATIÈRES :

Ligne 11 : au lieu de *manoesters*, lire *monoesters*.

Dernière ligne : au lieu de *hexoalcools*, lire *hexaalcools*.

Pierre SAVARY

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE
des ESTERS
de la PENTAËRYTHRITE
et des ACIDES GRAS



A MES PARENTS

A MONSIEUR MARGAILLAN

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur de l'Institut Technique Supérieur.

Hommage reconnaissant.

INTRODUCTION

Beaucoup de corps dont la formule comporte une longue chaîne aliphatique terminée par un groupement polaire peuvent former des couches d'adsorption à la surface de séparation de l'eau et des liquides organiques, ce qui leur confère d'intéressantes propriétés pratiques, particulièrement pour la préparation des émulsions. De même, ils peuvent former des couches orientées à la surface de différents supports, ce qui est primordial dans les phénomènes de lubrification.

Tels sont les sels alcalins des acides gras, particulièrement ceux des acides de C_{12} à C_{18} ; de nombreux dérivés des acides gras : sels d'amines, amides, amides sulfonées et hydroxylées ; ainsi encore les esters sulfuriques et phosphoriques des alcools gras, les carbures aliphatiques sulfonés en bout de chaîne, et leurs produits de condensation avec de nombreuses bases organiques.

L'intérêt de ces composés comme émulsionnants tient généralement à leur solubilité dans l'eau, dans laquelle ils sont dissociés électrolytiquement, et l'on peut dire qu'ils sont « ionogènement actifs ». Cette solubilité, en principe, ne permet d'obtenir avec eux que des émulsions du type « huile dans l'eau », l'eau constituant la phase continue. D'autre part, beaucoup de ces corps ne peuvent être employés que dans certaines limites par pH ; soit, par exemple, une émulsion obtenue à l'aide d'un savon ; si nous l'acidifions, il se forme de l'acide gras beaucoup moins tensio-actif que son sel alcalin, et l'émulsion se casse.

Il existe un autre genre d'émulsifiants, toujours constitués par une longue chaîne terminée par un groupement polaire, mais qui ne sont plus dissociables électrolytiquement. Ainsi les produits de condensation d'un alcool gras et de l'oxyde d'éthylène :



Ainsi encore les monoesters du glycol, les mono et les diglycérides, les esters partiels des polyalcools supérieurs et des acides gras.

De tels corps peuvent d'ailleurs, quand on les estérifie avec des polyacides, conduire à d'intéressantes matières plastiques ou vernis.

En accord avec l'Institut de Recherches sur les Huiles de Palme et Oléagineux, qui a bien voulu subventionner nos premières recherches dans ce domaine, il nous a paru intéressant d'étudier plus particulièrement les esters partiels des acides gras et de la pentaérythrite, polyalcool industriellement important. La théorie permet de prévoir qu'un monoester de la pentaérythrite : $R. COO CH_2C (CH_2 OH)_3$, sera plus lyophile que l'a monoglycéride du même acide gras, $R. COO CH_2 CHOH CH_2OH$, et cela doit se répercuter sur ses propriétés émulsifiantes.

En fait, de tels corps (monolaurate de pentaérythrite, stéarates partiels de glucose, de mannitol, de sorbitol) ont été brevetés ; mais les conditions de leur préparation régulière semblent encore assez peu précisées.

Nous nous sommes proposé, étant donné un certain nombre d'esters gras de la pentaérythrite, de voir comment variaient leurs propriétés, avec la longueur de la chaîne de l'acide gras et avec le nombre de groupements OH non estérifiés. Cela exigeait préalablement la préparation de ces corps dans un état de pureté suffisant. Si la préparation des esters complets s'est révélée facile, celle des esters partiels a soulevé de nombreuses difficultés. Nous nous sommes attachés à les résoudre, et à obtenir des résultats qui puissent être éventuellement utilisables pour la préparation régulière des esters partiels de polyalcools supérieurs.

Nous avons étudié successivement :

- la préparation des esters complets de la pentaérythrite et de quelques acides gras saturés supérieurs ;
- la préparation des monoesters de ces mêmes acides gras ;
- et diverses méthodes qui paraissaient utilisables pour la préparation des diesters. .

Ceci a son importance : l'estérification directe des acides gras par un grand excès de pentaérythrite donne un mélange composé essentiellement de mono et de diesters. Il est difficile d'arriver à des mélanges très riches en monoesters. Les propriétés du monoester sont-elles suffisamment supérieures à celles du diester pour que l'on ait cependant avantage à élever autant que possible l'indice d'hydroxyle du produit obtenu ? Une compa-

raison expérimentale entre l'efficacité des composés purs permettrait de le voir.

L'étude de l'estérification directe des acides gras et de la pentaérythrite nous a d'ailleurs amené à revoir l'action du glycérol sur les acides gras, et nous a permis de coordonner certains faits connus, mais jusqu'ici insuffisamment expliqués, ou même controversés (influence favorable des températures élevées et des catalyseurs alcalins sur l'indice d'hydroxyle des mélanges d'esters obtenus).

Dans ce travail, nous exposerons d'abord les données que fournit la littérature, sur la préparation des esters des acides gras et des polyalcools supérieurs ; puis la préparation et les propriétés physiques de quelques esters complets d'acides gras saturés.

Nous passerons ensuite à l'étude de la formation des monoesters, et nous la comparerons avec la formation des monoglycérides ; ensuite nous exposerons les essais de préparation de diesters de la pentaérythrite.

Nous terminerons par une brève étude des propriétés de ces corps au point de vue tensioactivité.

Nous tenons à exprimer ici notre reconnaissance à l'Institut de Recherches pour les Huiles de Palme et Oléagineux, ainsi qu'au Centre National de la Recherche Scientifique, dont l'aide matérielle a permis l'exécution de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

Faits expérimentaux déjà observés sur les esters des acides gras supérieurs et des polyalcools

1. Avant d'exposer nos résultats, il ne semble pas inutile de résumer les travaux déjà effectués, en ce qui concerne la préparation des esters d'acides gras supérieurs et de polyalcools autres que le glycérol.

Pratiquement, l'on peut se placer à plusieurs points de vue :

Certains physiologistes de la nutrition ont essayé de préparer des corps gras où le glycérol était remplacé par des glucides, pour en étudier la valeur alimentaire ; d'autres ont voulu synthétiser des corps analogues ou identiques à certains constituants des parois cellulaires, par exemple ceux qui donnent au liège des propriétés particulières, et qui pourraient être des esters d'acides gras et d'alcools polyvalents.

Les fabricants de peintures, vernis et matières plastiques ont essayé de remplacer le glycérol des huiles siccatives par des polyalcools, comptant ainsi obtenir de grosses molécules dont les propriétés seraient intéressantes ; et l'on est ainsi allé jusqu'à préparer des stéarates de cellulose.

Enfin, la préparation des esters partiels de polyalcools (et d'abord des monoglycérides) a suscité de nombreux travaux, en raison notamment des intéressantes propriétés de ces corps comme émulsionnants. Ajoutons que ces esters partiels peuvent donner, si l'on estérifie ensuite leurs hydroxyles libres par l'anhydride phtalique ou des corps analogues, des résines du genre des glyptals, et qu'ils se prêtent bien à la préparation des enduits à base de laque, corps dont la solubilité est fortement accrue par la présence d'hydroxyles libres dans le solvant.

2° BERTHELOT (1), voici presque un siècle, avait combiné les acides gras au glucose et au mannitol. Il n'avait obtenu, on le sait aujourd'hui, que des mélanges d'esters, les méthodes d'analyse que l'on connaissait alors ne lui permettant pas de mieux faire ; aux températures élevées qu'il employait, glucose et mannite étaient d'ailleurs partiellement altérés, comme BERTHELOT lui-même s'en était aperçu.

Il faut attendre longtemps pour voir reparaître des travaux dans le même domaine (*).

Il semble que la reprise des recherches soit due en grande partie à la vulgarisation d'une réaction : la préparation des esters par action des chlorures d'acides gras sur les polyalcools, en présence d'une base tertiaire (pyridine).

C'est ainsi que STEPHENSON (2) prépare le pentapalmitate de glucose, l'hexapalmitate de mannite (1913) ; ZEMPLEN (3) le pentapalmitate et de pentastéarate de glucose (15) ; ensuite HESS et MESSMER (4) (1920) obtiennent les pentaesters palmitique, stéarique et oléique du glucose (dans lesquels la fonction aldéhydrique reste libre), l'octapalmitate et l'octastéarate de saccharose, les décapalmitate et décastéarate de saccharose, tandis que l'action du stéarate d'argent sur l'acétobromoglucose leur donne le monostéarylpentaacétylglucose.

Plus tard, SCHMALTZ (5) reprend la préparation d'un ester stéarique du glucose, toujours par le même procédé d'acylation pyridinique ; il constate que ce corps, qui possède encore des OH libres, présente d'intéressantes propriétés émulsionnantes. Malheureusement, il n'indique absolument rien sur la composition de l'ester ainsi examiné, dont il ne donne même pas l'indice d'hydroxyle.

Enfin, plus près de nous (1944) des chercheurs américains (6) ont publié quelques données sur les esters complets des acides gras et du xylitol. Ils donnent pour ces corps des points de fusion inférieurs à ceux des triglycérides des acides correspondants ; et ajoutent que, en suivant le mode opératoire officiel de détermination de l'indice de saponification des corps gras, il n'est pas possible d'arriver à des résultats exacts, la saponification de ces esters nécessitant l'emploi d'une solution butanolique de potasse

(*) Nous ne parlerons ici que des esters des « acides gras » proprement dits, et laisserons de côté toutes les recherches exécutées sur les esters des acides inférieurs tels que les acétates de cellulose.

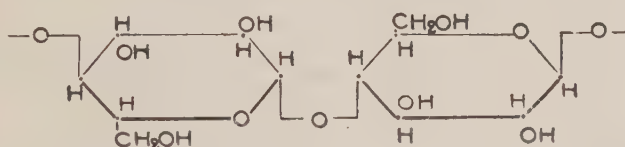
pour être complète. WILLSTADT et BOGGARD (7) (1946) ont, de leur côté, préparé un octo et un hexastéarate de tréhalose.

Ajoutons pour être complets qu'IRVINE et GILCHRIST (8) ont publié en 1924 des travaux sur la condensation de l'huile d'olive et du mannitol, puis du méthylglucoside, avec déplacement du glycérol, mais leur travail ne comporte pas beaucoup de résultats chimiques, bien qu'il soit un précurseur de tout ce qui a été fait depuis sur la transestérification.

3° Nous ne ferons que mentionner tous les travaux réalisés pour réestérifier les acides gras des huiles siccatives par de la pentaérythrite (ou ses « polymères »), le sorbitol, l'érythritol, le mannitol, le pentaglycérol — ou pour déplacer directement le glycérol des corps gras naturels par ces polyalcools (9). Les résultats obtenus sont importants, même au point de vue purement scientifique, et c'est là une question largement éclaircie, en ce qui concerne les esters complets de tous ces polyalcools.

4° Enfin l'estérification par les acides gras des groupements hydroxyiles libres de la cellulose et de l'amidon serait un problème particulièrement intéressant.

Cette question a été abordée en premier lieu, semble-t-il, par GRÜN et WITTKA (10), qui ont préparé, par acylation pyridinique, des esters lauriques et stéariques de la cellulose. La cellulose ayant pour formule développée :



doit pouvoir donner des mono, di ou triesters (en admettant que tous les chaînons s'estérifient parallèlement). GRÜN et WITTKA constatent que l'on obtient assez facilement les monoesters et que, pour arriver aux di et triesters, il faut forcer l'excès de chlorure d'acide et chauffer suffisamment longtemps, la cellulose n'étant d'ailleurs que peu ou pas dégradée. Les mêmes auteurs ont essayé d'obtenir directement ces esters, en faisant agir la cellulose sur les glycérides à 230°-270° C. (11).

GAULT et EHLMANN (12), ayant repris un peu plus tard l'étude de l'action des chlorures d'acides gras sur la cellulose, ont confirmé les résultats obtenus par GRÜN et WITTKA sur la cellulose proprement dite : formation d'esters qui sont insolubles dans presque tous les dissolvants (sauf les acides gras et les glycérides,

d'où ils sont reprecipités par l'alcool ou l'acétone). Puis, ayant répété les essais avec de l'hydro-cellulose, ces auteurs ont obtenu trois séries de corps, suivant les conditions de l'expérience (plus ou moins grand excès de chlorure d'acide, chauffage plus ou moins prolongé) :

— *monoesters* insolubles dans tous les solvants organiques et la liqueur de SCHWEITZER ; les solvants les gonflent et, de ces gelées, l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, les reprecipitent en poudre fine.

— *diesters* : ce sont des grains ou des fibres, solubles dans beaucoup de dissolvants : benzine, carbures aromatiques, solvants chlorés, esters, acides gras, glycérol, pyridine et ses homologues. De ces solutions, l'alcool, l'acétone, l'acide acétique les précipitent facilement, tandis que l'eau, au lieu de les précipiter, forme une émulsion. Ces diesters peuvent donner des films remarquablement souples, imperméables à l'eau qui ne les gonfle pas.

— *triesters* : ce sont en général des grains, parfois des fibres, solubles dans les mêmes dissolvants que les diesters, et donnant des pellicules molles.

Des travaux ultérieurs, réalisés par des Japonais (13), ne paraissent pas avoir apporté de faits nouveaux.

L'industrie n'a pas manqué d'étendre ces résultats à la préparation d'esters de la cellulose et des acides gras, notamment ceux des huiles siccatives (14) ainsi que de breveter leurs applications possibles à la fabrication de laques, fibres, cosmétiques, matières plastiques (15). On a essayé d'améliorer la préparation en employant les anhydrides d'acides gras à la place des chlorures, et en employant des catalyseurs : SO_4H_2 , Cl_2Zn , Cl_3Al , BF_3 , SO_2Cl_2 , perchlorate de magnésium ; en faisant subir aux esters obtenus un traitement thermique pour accroître leur solubilité (16). Il ne paraît cependant pas certain que tous ces brevets, une fois pris, aient été largement utilisés.

Des recherches du même ordre ont été faites sur l'estérification de l'amidon (17) ou de l'amylose par les acides gras. L'amidon est plus facile à estérifier que la cellulose, d'après GAULT ; mais c'est évidemment une matière première moins économique.

La documentation donne ainsi l'impression que la préparation des esters *complets* des polyalcools et des acides gras est une question à propos de laquelle on a obtenu de nombreux résultats utilisés notamment dans le domaine des peintures, pigments et vernis.

Si maintenant nous voulons étudier les esters *partiels* des polyalcools (intermédiaires entre le glycérol et la cellulose) et des acides gras, nous ne pouvons à peu près rien trouver de précis.

Ce n'est pas d'aujourd'hui que l'on a découvert l'intérêt de ces corps comme émulsionnants, et les premiers brevets remontent, semble-t-il à 1928 (U.S.P. 1.826.900 et B.F. 664.261 demandés par Th. GOLDSCHMIDT A. G.). Les périodiques citent d'assez nombreuses références sur l'emploi dans la pratique de tel ou tel de ces composés :

- esters partiels du glycol, des polyglycols, du glycérol, des polyglycérols (18) ;
- monolaurate de mannitol, de sorbitol, de mannitane ou de sorbitane.

Le monolaurate de mannitane aurait même déjà un nom commercial aux Etats-Unis : « Arlacel B » et on appelle Tween B un certain monopalmitate de sorbitane. Ces corps bien assimilables (20) ne sont pas irritants pour l'organisme, et constituent d'excellents mouillants. On a constaté que leur addition aux huiles et émulsions lubrifiantes a de bons résultats (19).

Mais, quel que soit leur intérêt, leur préparation reste assez mystérieuse. Théoriquement, il s'agit de traiter un acide gras par un excès de polyalcool, et d'isoler l'ester obtenu. En principe, on cherchera à obtenir le monoester, car on peut supposer que, plus il y aura de groupements OH rassemblés au bout d'une longue chaîne grasse, plus le produit sera efficace comme émulsionnant et mouillant. Mais on obtiendra, en fait, un mélange des divers esters possibles : comment faire pour que l'indice d'hydroxyle de ce mélange soit maximum ? de quels facteurs pourra dépendre ce maximum : température et durée de la réaction, catalyseurs, proportions des corps réagissants ? Quelle sera l'influence de la nature du polyalcool, de celle de l'acide gras ? Autant de questions auxquelles nous ne savons répondre. Et il m'a semblé utile, en profitant des résultats obtenus par les nombreux chercheurs qui se sont occupés de la synthèse des glycérides, d'étudier systématiquement la préparation des esters de la pentaérythrite, avec l'espoir de pouvoir généraliser ces résultats à la synthèse des esters de polyalcools supérieurs.

BIBLIOGRAPHIE

1. BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.*, **47**, 323 (1856) ; **60**, 93 (1860).
2. STEPHENSON. — *Biochemical Journ.*, **7**, 429-35 (1913) : Some esters of palmitic acid.

3. ZEMPLEN. — *Ber.* **48**, 915 (1915) : Einige neue Derivate der Glucose und der Cellobiose.
4. HESS et MESSNER. — *Ber.* **54**, 499-523 (1921) : Über die Synthese von Fettsäurederivate der Zuckerarten.
5. SCHMALTZ. — *Kolloid Zeits.* **71**, 234 (1935) : Zur Kolloidchemie der Zucker - Fettsäure - Verbindungen, insbesondere der Stearylglucose.
6. CARSON et MACLAY. — *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1609 (1944) : Xylitol esters of fatty acids.
7. WILLSTADT et BOGGARD. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* **28**, 733 (1946) : Deux esters stéariques du tréhalose.
8. IRVINE et GILCHRIST. — *J. Chem. Soc.* **125**, 1-10 (1924) : A synthetic fat containing a methylglucoside residue : et *itid*, 11-15 : The condensation of mannitol with olive oil.
9. A. A. BLAGONRAVOVA et al. — *J. Appl. chem. U.S.S.R.*, **13**, 879-82 (1940) et **14**, 192-7 (1941) : Esters of polyatomic alcohols and unsaturated acids.
- H. BURREL. — *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 86-9 (1945) : Pentaerythritol drying oils.
- BRANDNER et al : *Ind. Eng. Chem.* **37**, 809 (1945) : Drying oils from sorbitol and linseed oil fatty acids.
Can. P. 420.054 (1944) ; Brit. P. 556.829 (1943) ; U.S.P. 2.340.043, 2.346.409 (1944) ; 2.390.202, 2.391.041 (1945).
10. GRÜN et WITTKA. — *Z. Angew. Chem.*, **34**, 645-648 (1921) : Darstellung und Umesterung von Celluloseestern ; Stearate und Laurate der Cellulose.
11. GRÜN et WITTKA. — *Zentr.*, **1922**, I, 631.
12. GAULT et EHRMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, **39**, 873-883 (1926) : Ethers cellulosiques solubles des acides gras supérieurs.
- GAULT et URBAN. — *C. R. Acad. Sci.*, **179**, 333 (1924) : Les esters cellulosiques des acides gras supérieurs.
13. KITA MAZUME. — *Kunststoffe*, **16**, 41-43 et 69-70 (1926) : Untersuchungen über die Celluloseestern der höheren Fettsäuren.
- SAKURADA et NAKASHIMA. — *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo*, **6**, 197-213 (1927) : Cellulose esters.
14. B. F. 668.686 (1929). — Brit. P. 239.726 (1924), 327.165 (1928), 549.991 (1942). — Brevet belge 440.918. — U. S. P. 2.400.494 (1945). — D.R.P. 411.900 (1924), 478.127 (1924), 515.109 (1928).
15. Brit. P. 334.897 (1929).
16. B.F. 691.031 (1930). — U.S.P. 1.959.590 (1934) et 2.342.399 (1944). — D.R.P. 515.107 (1927), 533.939 (1927), 710.851 (1941).
17. GAULT et EHRMANN. — *Chimie et Industrie* (N° spécial, Mai 1924) : Esters des acides gras supérieurs et de quelques carbohydrates.
Voir aussi U.S.P. 2.147.241 (1939).

18. Articles généraux :

H. A. GOLDSCHMIDT. — *Chem. Industries*, **52**, 326-8 (1943) : Non-ionic surface active agents display unique characteristics.

C. S. GLICKMAN. — *Chem. Review*, **33**, 257-349 (1943) : Polyhydric alcohols esters of fatty acids, Their preparation, properties and uses.

C. S. GLICKMAN. — *Drug cosmetics ind.*, **53**, 388 (1943) : Polyhydric alcohols esters in cosmetics.

M. C. DODD et al. — *J. Am. Pharm. Assoc.*, **35**, 33-41 (1946) : Surface-active agents as ointment bases.

Brevets : B.F. 812.793 (1936). — 884.884 et 884.866 (1942).

Brevet belge : 448.076 (1942).

U.S.P. 2.145.443 et 2.173.638 (1939) ; 2.322.820 à 822, 2.357.077 (1944) ; 2.374.931 et 2.380.166 (1945) ; 2.395.587 (1946). —

D.R.P. 551.403 (1932) ; 575.911 et 590.165 (1933).

19. U.S.P. 2.398.193 et 2.387.157 (1946).

20. BAILS, MATHIAS, TUCKER. — *J. Biol. Chem.*, **1937**, 122.

W. Q. BRAUN, C. L. SHREWSBURY. — *Oil and Soap*, **18**, 249 (1941).

CHAPITRE II

Préparation des matières premières utilisées

I. — ACIDES GRAS :

Nous avons utilisé les acides laurique, myristique, palmitique, stéarique et oléique, que nous avons préparés nous-même (*).

1° *L'acide laurique* a été obtenu à partir de l'huile de coprah. Celle-ci a été, suivant la technique indiquée par Bailey (1), transformée en esters méthyliques (emploi de 1,6 fois la quantité théorique de méthanol à 99,5 %, contenant 0,5 % de son poids de NaOH). Ce procédé est beaucoup plus commode que la méthanolyse en présence d'HCl ou de SO_4H_2 , et donne des rendements presque quantitatifs en esters méthyliques.

Ces esters ont été rectifiés sous une colonne de Vigreux de 15 cm. en maintenant la vitesse de distillation aussi constante que possible (2 gouttes à la seconde) et sous un vide de 10 mm.

470 g. d'esters ont ainsi donné, après trois tours de rectification :

46 g. passant entre 127° et 130° sous 10 mm.

119 g. passant entre 130° et 133°

22 g. passant entre 133° et 137°

Les deux premières fractions donnent directement des acides dont les titres sont : 41°7 et 42°6 (la littérature indique 43°5) et

(*) A partir de corps gras aimablement fournis par les Etablissements FOURNIER-FERRIER que nous sommes heureux de remercier ici.

qui représentent à peu près les $\frac{2}{3}$ de l'acide laurique contenu dans les esters méthyliques totaux.

J'ai eu l'occasion de vérifier que la séparation des acides gras du coprah par distillation, effectuée dans le même appareil et sous le même vide, était moins efficace qu'avec les esters.

2° *L'acide myristique* a été préparé, soit à partir du beurre d'ucuhuba, par fractionnement des esters méthyliques, soit à partir des esters méthyliques du coprah qui passent après 137° sous 10 mm.

Nous avons utilisé un acide dont le titre était de 52° au moins (la littérature indique $54^{\circ}4$).

3° Pour l'*acide palmitique*, nous sommes partis des acides gras totaux de l'huile de palme, cristallisés aux environs de 20° C. dans trois fois leur poids d'alcool (à 70 % d'éthanol, en poids).

Avec de l'alcool à cette concentration, l'acide palmitique précipite sous forme granuleuse, très facile à essorer. La masse essorée retient encore beaucoup d'alcool, et il est indispensable de passer à la presse ; on refait encore une cristallisation du résidu insoluble. 100 parties d'acides gras de palme donnent environ 25 parties d'acides concrets que l'on transforme en esters méthyliques ; ceux-ci sont fractionnés par distillation pour éliminer les acides stéarique et oléique restants. Il reste alors environ 15 parties d'acide palmitique, $F = 62^{\circ}$ (la littérature indique $62^{\circ}9$), soit à peu près 40 % de l'acide palmitique total.

Il est essentiel que la pression des acides gras soit effectuée bien à fond, sinon l'acide oléique est mal éliminé.

4° *Acide stéarique* : Il est commode de partir du beurre de karité et de lui appliquer la même technique que pour l'acide palmitique de l'huile de palme. 600 g. d'acides gras donnent, après deux cristallisations dans l'éthanol et distillation, 145 g. d'esters méthyliques dont $I J = 2$; les esters sont saponifiés et l'acide obtenu est recristallisé et pressé à nouveau. On en obtient finalement 100 g. dont $F = 68^{\circ}8$ (la littérature indique $69^{\circ}6$) ; $I J = 0,1$.

Nous sommes également parti de l'huile de maïs, dont nous avons fait les esters méthyliques ; ces esters ont été hydrogénés sur nickel de Raney jusqu'à indice d'iode voisin de 2, rectifiés ensuite sous vide pour éliminer autant que possible l'acide palmitique ; l'acide stéarique est alors isolé et recristallisé. Ce procédé est plus laborieux que le précédent.

L'acide stéarique industriel, ou « stéarine », est un mélange qui contient un peu plus d'acide palmitique que de stéarique, en général, et dont la composition est voisine de celle de l'eutectique acide stéarique - acide palmitique. La cristallisation fractionnée en est impraticable ; quant à la séparation possible des esters méthyliques par distillation fractionnée, des Américains l'ont réussie au moyen d'une colonne à reflux spéciale de 1 m. 50 de long chauffée électriquement ; après quatre tours de rectification, ils obtenaient des acides moins purs que les nôtres (2).

5° La préparation de l'*acide oléique* vraiment pur nécessite tout un travail. Comme nous n'avions pas besoin d'un acide d'une extrême pureté, nous sommes partis d'une « oléine » commerciale, que nous avons distillé sous vide avec rentrée de gaz carbonique ; les sels de plomb de l'acide ainsi obtenu ont été cristallisés deux fois dans l'alcool à 95° pour éliminer les acides concrets, suivant la technique de Twitchell. L'oléate de plomb (fraction soluble) a été décomposé par HCl dilué, et l'acide oléique de nouveau redistillé sous vide, avec rentrée de gaz carbonique :

Trouvé : I.J. = 93 ; P.M. = 283. Calculé I.J. = 90.1 ; P.M. = 282.

Nous avons vérifié que les acides gras ainsi préparés étaient exempts de savon ; ce détail est important pour les expériences de préparation des monoesters que nous rapportons plus loin. La vérification se fait facilement en agitant un poids connu d'acide gras dissous dans le benzène avec une solution aqueuse de bleu de bromophénol amenée juste au jaune avec HCl N/10. En présence de savon, l'indicateur vire au bleu.

II. — CHLORURES D'ACIDES :

Ils ont été préparés à partir des acides ci-dessus, traités par le trichlorure de phosphore ou le chlorure de thionyle et rectifiés sous vide.

Les chlorures d'acides étant des corps fragiles, on doit mener cette distillation avec beaucoup de soin et opérer sur des quantités pas trop grandes à chaque fois (100 g. par exemple). En chauffant au bain d'huile, nous avons pu ainsi distiller le chlorure de lauroyle avec d'excellents rendements (près de 90 % sous 10 mm.).

Le rendement est moins bon avec le chlorure de palmitoyle qui bout à une température plus élevée.

III. — POLYALCOOLS :

Nous avons employé successivement du diglycol, du glycérol, de la pentaérythrite et de la dipentaérythrite (*).

Le diglycol a été soigneusement rectifié sous la pression atmosphérique ($E = 245^\circ$).

Le glycérol était un produit dit chimiquement pur, et redistillé sous vide pour en éliminer l'humidité.

La pentaérythrite provenait de diverses origines : poudrerie de Saint-Chamas, Société Francolor et un échantillon d'origine américaine. En principe, je n'ai utilisé, pour obtenir les résultats publiés, que des produits dont $F = 250^\circ$, et contenant au moins 96 % de pentaérythrite.

La dipentaérythrite était d'origine américaine. Elle ne se dissolvait pas complètement dans le mélange anhydride acétique-pyridine. J'ai dû la cristalliser dans l'eau bouillante, en éliminant les fractions insolubles ou trop solubles. Le produit obtenu représente 25 % en poids de la dipentaérythrite brute dont nous disposions.

Trouvé : OH % = 36,5.

Calculé : OH % = 40,1 pour $C_4H_4O (CH_2OH)_6$.

IV. — SAVONS :

Pour la préparation des savons de plomb, nous sommes partis des acides gras purs, dissous dans l'alcool à 95 %, auxquels on ajoute un léger excès d'acétate de plomb en solution acéto-alcoolique. Le savon précipité et bien essoré est recristallisé encore dans l'alcool et séché sous vide sulfurique.

Les savons de potasse ont été obtenus en neutralisant exactement la solution alcoolique d'acide gras par la potasse alcoolique N, distillant l'alcool au bain-marie et séchant le résidu, d'abord dans une capsule au bain-marie, puis sous vide.

V. — DERIVES HALOGENES DE LA PENTAERYTHRITE :

Les dérivés bromés ont été préparés suivant les indications de GOVAERT et BEYAERT (estérification de la pentaérythrite par HBr en solution acétique) (2).

(*) Nous remercions M. le Professeur CALVET, M. PASQUALI, la Poudrerie de St-Chamas et la Société FRANCOLOR pour les produits qu'ils ont bien voulu mettre à notre disposition.

Nous avons trouvé : $F = 111^\circ$ et 63° pour les dérivés di et tribromé ; GOVAERT et BEYAERT indiquent 112° et 69° , en accord avec d'autres chimistes (4, 5).

Analyse du dérivé dibromé :

OH % : trouvé 12,8 ; calculé 12,9 pour $C_5H_{10}O_2 Br_2$

Br % : trouvé 61,0 ; calculé 61,05.

Analyse du dérivé tribromé :

OH % : trouvé 5,4 ; calculé 5,2 pour $C_5H_9O Br_3$

Br % : trouvé 73,0 ; calculé 73,4.

Pour la di-iodhydrine de la pentaérythrite, nous avons opéré comme DUNANT (3) : action sur la pentaérythrite de l'azéotrope $HI + H_2O$ bouillant, en présence de phosphore rouge.

F trouvé : 128° ; indiqué : 130° (5)

BIBLIOGRAPHIE

1. BAILEY. — *Industrial Oil and Fat products* : Interscience publishers, New-York, 2^e édit. (1946). Page 677.
2. GOVAERT et BEYAERT. — *Zentralblatt*, **1941**, 1, 1944 : Die Darstellung des Mono und Dibromhydrins von Pentaerythrits.
3. DUNANT. — *Thèse d'Université*, Paris (1938).
4. ZELINSKY, KRAWETZ. — *Ber.* **46**, 163 (1913) : Über das Spirocyclan, seine Synthese und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.
5. BINCER, HESS. — *Ber.* **61**, 537 (1928) : Die chemische Konstitution des Pentaerythrits.

MÉTHODES ANALYTIQUES EMPLOYÉES

Les méthodes de dosage des monoglycérides récemment découvertes et qui font appel à l'oxydation périodique (1) ne s'appliquent pas aux esters partiels de beaucoup de polyalcools, en particulier le diglycol, la pentaérythrite et ses polymères, dans lesquels les groupements OH libres ne sont pas situés sur des carbones voisins. Nous avons donc utilisé, pour caractériser les divers esters préparés, l'indice d'hydroxyle (nombre de milligrammes de potasse qui neutraliseraient l'acide acétique susceptible de se combiner aux hydroxyles libres existant dans un gramme de matière analysée).

On détermine souvent cet indice à partir de la différence des indices de saponification du produit primitif et du produit

acétylé. Nous n'avons pas employé ce procédé ; comme nous le verrons, la saponification des esters de la pentaérythrite demande quelques précautions pour être complète. Nous nous sommes servis de l'acétylation pyridinique (2), procédé qui est d'ailleurs bien plus rapide.

Mode opératoire

Peser exactement 0 g. 2 à 1 g. de produit, suivant la valeur supposée pour Ioh . Ajouter 3 cm³ exactement mesurés (microburette) d'une solution d'anhydride acétique à 15 % dans la pyridine. Chauffer 1 h. 30 sur le bain-marie bouillant, et sous réfrigérant rodé. Refroidir, ajouter 3 à 4 cm³ d'eau par le haut du condenseur, chauffer encore 5 minutes, laisser refroidir, ajouter 25 cm³ d'alcool neutre à 95% et titrer avec KOH alcoolique N/5, en présence de phthaléine. Faire un essai à blanc. Ce dernier consommera environ 45 cm³ de potasse N/5 ; on s'arrange pour devoir en verser environ 35 dans l'essai réel. La précision de la mesure est alors de 1 %.

Cette précision dépend d'ailleurs de la matière analysée. Par exemple, les esters stéariques acétylés sont concrets à la température ordinaire et peu solubles dans l'alcool ; tandis que les esters lauriques donnent des dérivés acétylés liquides et assez solubles dans l'alcool : avec ces derniers on fait le titrage en milieu homogène, d'où un virage très net de la phthaléine, que l'on n'obtient pas avec les esters stéariques.

L'addition de benzène avant le titrage ne nous a guère semblé améliorer les résultats.

Une cause d'erreur extrêmement importante, dans ces dosages d'hydroxyles, est l'emploi d'une pyridine insuffisamment anhydre. Nous avons constaté, à nos dépens, que la pyridine dite « pure » que l'on livre actuellement contient parfois assez d'eau pour que l'anhydride acétique que l'on y introduit soit en grande partie hydrolysé.

Les résultats du titrage ci-dessus doivent être, bien entendu, corrigés de l'acidité propre des esters.

On a signalé, voici déjà longtemps (3), que les acides gras libres pouvaient donner, sous l'action de l'anhydride acétique, des anhydrides que l'eau même chaude ne décomposerait que lentement, et qui ne seraient pas titrables acidimétriquement, à froid. S'il en était ainsi, l'acétylation pyridinique des acides saturés devrait donner un indice d'hydroxyle non nul. Nous avons

constaté que, en suivant le mode opératoire ci-dessus, si les anhydrides gras se forment peut-être, ils sont complètement décomposés par le traitement à l'eau. Dès lors, l'acidité libre du corps gras, même si elle est élevée, ne faussera pas les indices d'hydroxyles obtenus et il sera possible, dans l'estérification d'un acide gras, de suivre en même temps l'abaissement de l'acidité et les variations de l'indice d'hydroxyle. Pour que les résultats soient bien nets, il faudra d'ailleurs rapporter l'indice d'hydroxyle, *non pas au mélange d'esters et d'acide libre, mais aux seuls esters neutres que contient le mélange analysé*, et qui représentent le complément à 100 de l'acidité libre.

Remarquons enfin que la pyridine réagit sur les halogènes des composés organiques, en les faisant passer à l'état d'halogénure de pyridinium (4). Vis-à-vis de la phtaléine, et dans l'alcool, ces sels se comportent pratiquement comme les hydracides libres. Ceci permet de penser que la méthode d'acétylation pyridinique donne des résultats faux dans la détermination, par exemple, des hydroxyles libres des halohydrines de polyols. Cependant, il se trouve que les atomes de brome de la di et de la tribromopentaérythrite sont attachés aux carbones d'une façon suffisamment solide pour que l'on puisse déterminer correctement l'indice d'hydroxyle des mélanges d'esters partiels de la pentaérythrite et de ses dérivés halogénés.

BIBLIOGRAPHIE

1. M^{lle} IVANOFF. — *Thèse d'Université, Marseille 1945.*
POHLE, MEHLENBACHER, COOK. — *Oil and Soap*, **22**, 115 (1945) : Determination of monoglycerides in oils and fats by oxidation with periodic acid.
K. HANDSCHMAKER, L. LINTERIS. — *Journ. Am. Oil chem. assoc.*, **24**, 113 (1947) : A modified method for determining monoglycerides by periodic acid oxidation of oils and fats.
2. *Olii minerati, grassi, colori e vernici*, **16**, 158 (1938) : (C. R. du Congrès de Chim. industrielle, Rome, 1938, section des corps gras).
3. VILLIERS, COLLIN, FAYOLLE. — *Traité des Falsifications (Aliments gras)*, p. 209, (Doin, Paris, 1911).
4. H. HUNSDIECKER. — *Ber.* **76**, 264 (1943) : Ein Einfaches Verfahren zur Bestimmung von Halogen in aliphatischen Verbindungen.

CHAPITRE III

Préparation des esters complets de la pentaérythrite

La littérature n'indique qu'un nombre assez restreint de tels corps, car nous ne pouvons parler ici des mélanges complexes que l'on obtient en réestérifiant les acides gras du lin ou du soja, ou la colophane, avec la pentaérythrite, pour obtenir des huiles siccatives.

Le tétraformiate (1) a été préparé, de même que le tétrapropionate (2), par action directe des acides ; le tétracétate étudié par plusieurs auteurs, est d'une préparation particulièrement facile, au moyen de l'anhydride acétique (rendements quantitatifs) (3).

ADAM et DYER (4) ont obtenu le tétrapalmitate par action de 4, 3 molécules de chlorure de palmitoyle sur une molécule de pentaérythrite, en présence de 6 molécules de pyridine et au sein de CHCl_3 . Ils indiquent, pour le produit neutre et recristallisé, $F = 70^\circ$ à 70.5° . Ayant étudié les films minces formés par ce corps à la surface de l'eau, ils concluent que, à peu près comme pour les triglycérides, les radicaux acyles de l'ester s'orientent perpendiculairement à la surface de l'eau.

Renonçant à la technique d'ADAM et DYER, nous avons employé à peu près celle indiquée par BHATTACHARYA (5) puis WHEELER (6) pour la synthèse de la trioléine : 4 molécules d'acides gras sont chauffées 8 h. à 150° avec 0,9 molécules de pentaérythrite et 1 % d'acide p. toluène sulfonique ; sous un courant de CO_2 . L'emploi d'une température assez basse est avantageuse en ce sens qu'elle diminue la proportion d'esters hydroxylés restants dans le produit obtenu, c'est la même raison qui fait employer un excès d'acide gras (afin qu'il reste aussi peu que possible d'hydroxyles non estérifiés).

D'après les indications de la littérature, la pentaérythrite ne se condense pas sur elle-même, comme peut le faire le glycérol, par un chauffage prolongé ; ISTIN (7) avait signalé que la synthèse

des glycérides par estérification directe des acides gras était accompagnée de la formation d'esters de polyglycérols, résultats que semble confirmer, quand la température de réaction est assez élevée, un récent travail américain (8). Ici, l'on ne devrait pas avoir à craindre la formation d'esters de la di ou de la tri-pentaérythrite.

Dans des conditions expérimentales identiques, la pentaérythrite et le glycérol s'estérifient avec des vitesses assez voisines, comme l'a trouvé BURRELL (9) en réestérifiant les acides gras du lin et du soja par divers polyalcools à 220°.

Les esters bruts que nous a donnés l'estérification ont été repris par l'éther, neutralisés par des lavages à la potasse très diluée, et recristallisés dans le mélange alcool-éther jusqu'à point de solidification constant.

Sur les produits obtenus, nous avons déterminé :

- l'indice de réfraction à 80° C. (réfractomètre Abbe) ;
- la densité à 100° ;
- la viscosité à 100° (viscomètre Baume) ;
- les points de fusion : en chauffant lentement au bloc Maquenne les tétraesters récemment solidifiés, on peut obtenir deux points de fusion successifs, comme pour les triglycérides.

Voici le tableau des résultats :

Radicaux acide gras	100° d 4	n 80° D	Viscosité à 100° (C.G.S.)	Pt de solidifi- cation	P. F. (Maquenne)
Laurique	0.875	1.4380	0.0717	49°	41° - 49° 5
Myristique ..	867	1.4402	0838	62°	56° - 62°
Palmitique ..	862	1.4417	1005	70°	60° - 70°
Stéarique ...	858	1.4428	1343	76° 5	67° - 76°

Le point de fusion trouvé pour le tétrapalmitate est le même que celui indiqué par ADAM et DYER (4). Le tétraoléate est un liquide assez épais à la température de 15°.

Les constantes physiques des esters complets de la pentaérythrite sont assez voisines de celles des triglycérides. Cela est dû à l'influence prépondérante des chaînes grasses ; si ces chaînes se raccourcissent beaucoup, la structure particulièrement « compacte » de la pentaérythrite finit par exercer une action dominante et, tandis que le triacétate de glycérol est liquide, le tétra-céate de pentaérythrite est cristallisé et fond à 84°.

La relative grosseur des molécules d'esters complets de la pentaérythrite influe sur leurs aptitudes réactionnelles. Ainsi, leur saponification est notablement plus difficile que celle des triglycérides des mêmes acides gras, comme le montrent des essais de saponification suivant les méthodes unifiées d'analyse des matières grasses (10), par la potasse alcoolique : les esters complets ne se dissolvent que lentement dans ce réactif bouillant. Avec de la potasse N/2, dans l'alcool à 96° et prise en quantité plus que double de la théorie, nous avons :

— Tétralaurate : saponification totale en 30 minutes ;

— Tétrastéarate : saponification de 96-97 % en une heure.

L'essai recommencé avec le tétrastéarate, exactement de la même façon, mais en ajoutant 10 % d'eau dans la solution de potasse utilisée, donne 20 % environ de saponification, en une heure. Nous rapportons cela à la diminution de solubilité des esters gras que provoque l'addition d'eau dans l'alcool utilisé.

Ceci doit avoir son importance dans l'analyse technique des huiles siccatives synthétiques à base de pentaérythrite. D'autre part, on voit que la détermination des indices d'hydroxyle des esters partiels de la pentaérythrite, à partir de la différence des indices de saponification du produit primitif et du produit acétylé, serait sujette à caution. C'est là une des raisons pour lesquelles nous avons déterminé tous nos indices d'hydroxyle par acétylation pyridinique.

Signalons que d'après un travail récent de CARSON et MAC-LAY (11) on rencontre des difficultés analogues dans la saponification des esters complets du xylitol et des acides gras. L'explication en est vraisemblablement la même : insuffisante solubilité, au sens physique du mot, dans la potasse alcoolique.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. VAN ROMBURGH. — *Z. Physikal. Chem.* **130**, 334 (1928) : Über die Zersetzung des Pentaerythrittetraformiat in der Hitze.
2. U. S. P. 2.031.603 (1936).
3. TOLLENS et WIGAND. — *Ann.*, **265**, 319 (1891) : Über den Pentaerythryt, einen aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwertigen Alkohol.
- W. H. PERKINS. — *J. Chem. Soc.*, **87**, 855-64 (1905) : The replacement of OH groups by Br.
4. ADAM et DYER. — *Proc. Roy. Soc.* **106 A**, 706 (1924) : The molecular structure of thin films.

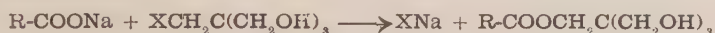
5. BHATTACHARYA et HILDITCH. — *Proc. Roy. Soc.* **129**, 468 (1930) : The structure of synthetic mixed triglycerides.
 6. WHEELER, RIEMENSCHNEIDER, SANDO. — *J. Biol. Chem.*, **132**, 687 (1940) : Preparation, properties and thiocyanogen absorption of triolein.
 7. ISTIN. — *Thèse d'Université*, Marseille, 1939..
 8. FEUGE et BAILEY. — *Oil and Soap*, **23**, 259 (1946) : Modification of vegetables oils, VI : Practical preparation of mono and diglycerides.
 9. H. BURREL. — *Ind. Eng. Chem., indust. ed.*, **37**, 86 (1945) : Polypentaerythritol drying oils.
 10. Cahiers du Laboratoire National des Matières Grasses. Marseille 1931, n° 3, page 22.
 11. CARSON et MACLAY. — *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1609 (1944) : Xylitol esters of fatty acids.
-

CHAPITRE IV

Préparation des monoesters de la pentaérythrite par estérification directe

Pour la préparation des monoesters gras de la pentaérythrite, plusieurs voies paraissent théoriquement possibles :

1° L'action d'un sel d'acide gras sur un dérivé halogéné de la pentaérythrite :



2° Partant d'un dérivé trihalogéné de la pentaérythrite, on pourrait estérifier l'hydroxyle restant par un chlorure d'acide en présence de pyridine, isoler l'ester halogéné, puis remplacer les halogènes par des groupements OH, de préférence au moyen du nitrite ou de l'oxyde d'argent :



3° Estérifier directement un acide gras par un excès de pentaérythrite, ce qui fournit un mélange des divers esters possibles, et isoler le monoester par cristallisations fractionnées.

■
♦♦

Les deux méthodes indiquées en premier lieu seraient une généralisation de procédés qui ont fourni des résultats dans la synthèse de glycérides partiels.

1° La première méthode nécessite la préparation de dérivés monohalogénés de la pentaérythrite. Ceux-ci ont été obtenus :

- le dérivé monochloré, par l'action de HCl fumant en tube scellé (1), ou par le chlorure de thionyle en présence de pyridine (2) ;
- le dérivé monobromé, par HBr fumant sous pression (3), ou par HBr en solution acétique, à reflux (4) ;

— le dérivé monoiodé, par l'azéotrope $\text{HI} + \text{H}_2\text{O}$, à 170° et en présence d'un peu de phosphore rouge (3).

Il y a évidemment intérêt à utiliser le dérivé bromé ou encore mieux iodé, dont l'halogène est plus mobile.

Nous n'avons ici pourtant pas employé ce procédé. D'une part, les rendements indiqués pour les préparations des dérivés monohalogénés sont très faibles, ce qui rend ces corps particulièrement onéreux — surtout le monoiodure. D'autre part, nous verrons plus loin (préparation des diesters) que, dans la réaction des sels d'acides gras sur les halohydrines, il se produit forcément des phénomènes de transestérification, conduisant à des mélanges d'esters qu'il faut ensuite purifier. La méthode peut alors devenir plus longue que l'estérification directe de l'acide gras par un excès de polyalcool, sans fournir de meilleurs rendements.

2° La seconde méthode s'est révélée inapplicable, car les atomes de brome, par exemple de la tribromopentaérythrite, ne réagissent que très lentement avec le nitrite d'argent en solution dans l'alcool aqueux.

Remarquons d'ailleurs que ni l'une ni l'autre de ces deux méthodes ne paraissent présenter d'intérêt industriel.

3° Nous avons donc essayé d'obtenir les monoesters par estérification directe de la pentaérythrite.

En principe, il s'agit de traiter les acides gras, à une température convenable, par un excès de polyalcool, et d'essayer d'obtenir un produit dont l'indice d'hydroxyle se rapprochera autant que possible de la valeur calculée pour le monoester.

Quelques essais d'acylation au moyen de chlorures d'acide, en solution pyridinique, nous ont donné des résultats peu satisfaisants. La pentaérythrite étant peu soluble dans la pyridine, le chlorure d'acide que l'on introduit peu à peu ne peut se trouver en présence d'un excès suffisant de polyalcool dissous, et il se fait un mélange dont l'indice d'hydroxyle est voisin de celui du diester.

Un autre tour de main est indiqué dans la littérature (5) pour la préparation des monoesters gras de la vitamine C : dissoudre séparément l'acide gras et le polyalcool dans l'acide sulfurique concentré, mêler les deux solutions, puis décomposer par la glace et reprendre l'ester par un dissolvant. Ce procédé n'a fourni que des mélanges assez pauvres en monoesters de la pentaérythrite.

Des essais préliminaires dans lesquels nous traitons les aci-

des gras par deux molécules de pentaérythrite à 230°-240°, suivant les cas, sans précautions spéciales, nous ont mené à des produits où prédominaient généralement les diesters. Nous avons constaté par ailleurs qu'il était assez difficile d'obtenir des résultats constants et qu'une température de réaction élevée donnait des produits dont l'indice d'hydroxyle était plus grand, tout en accroissant fortement la vitesse d'estérification. Mais, dès 230°, le rapide de volatilisation de la pentaérythrite, sous forme d'un fin brouillard incondensable, constitue une forte gêne.

Qu'il soit difficile d'obtenir des résultats constants n'est pas surprenant, car la pentaérythrite paraît peu soluble dans les acides gras et leurs esters ; dès lors, la composition du mélange obtenu doit dépendre d'actions de surface : finesse des grains de pentaérythrite, agitation du mélange, courants de convection dans la phase liquide, diffusion due à l'agitation thermique des molécules. Quant à l'influence favorable de la température, elle est en accord avec les résultats obtenus par S. KAWAI (6) et M^{lle} IVANOFF (7) sur l'estérification du glycérol, mais en contradiction avec de nombreux autres auteurs, par exemple HILDITCH (8).

Nous avons alors essayé d'estérifier les acides gras par un excès de pentaérythrite, en opérant dans le phénol bouillant qui joue le rôle de tiers solvant. Le milieu étant homogène, la loi d'action de masse permet de prévoir que la formation des monoesters sera favorisée. Conformément à ces prévisions, nous avons pu obtenir ainsi des mélanges contenant jusqu'à 80 % environ de monoesters ; la même technique avait donné à HILDITCH et RIGG (8) jusqu'à 90 % de monoglycérides.

La cristallisation de tels mélanges relativement riches est assez facile, et nous avons pu arriver à des monoesters dont l'indice d'hydroxyle correspondait à la valeur théorique, et dont le point de fusion ne changeait plus par recristallisation dans l'oxyde d'éthyle.

Toutefois, ces essais avaient été menés sur de petites quantités d'acides gras (4 à 5 g.). Ayant voulu opérer en plus grand, nous nous sommes heurté à deux sortes de difficultés :

a) l'obligation de manipuler d'énormes volumes de dissolvants pour extraire les esters formés ;

b) la longueur de l'entraînement du phénol, une fois la réaction terminée, permet à des réactions d'interestérification d'avoir lieu dans le mélange, et l'indice d'hydroxyle s'abaisse

Ceci a d'ailleurs été récemment confirmé par FEUGE et BAILEY (9), dans le cas des monoglycérides préparés dans le phénol suivant la technique de HILDITCH.

Nous avons donc voulu étudier de plus près les conditions de l'estérification sans solvant, et voir ce que cette réaction pouvait donner. Il serait bon, à ce propos, et pour éclairer notre chemin, de résumer ce que nous savons sur la préparation directe des monoglycérides.

On peut obtenir ces corps de deux façons :

1° Partir des triglycérides (par exemple les corps gras naturels) et les traiter par un excès de glycérol ;

2° Estérifier les acides gras par un excès de glycérol.

Dans le premier cas, il faudra, puisque les monoglycérides ne se forment que peu à peu, pousser la réaction aussi loin que possible ; dans le second cas, il faudrait s'arrêter dès que l'estérification des acides gras sera suffisamment complète, ceci afin d'éviter autant que possible que les monoglycérides formés ne se transforment en di, puis en triglycérides.

La théorie nous dit que, la thermicité de cette réaction étant très faible, la composition du mélange à l'équilibre ne devrait dépendre que pas ou peu de la température. D'autre part, l'action du glycérol sur les triglycérides est lente : l'emploi d'une température assez élevée et d'un catalyseur sera indispensable si l'on veut obtenir une vitesse de réaction acceptable. Au contraire, si l'on part des acides gras que l'on estérifie, une trop grande vitesse de réaction (température trop élevée, emploi d'un catalyseur) pourra être nuisible, en exagérant la transformation des monoglycérides.

Quels sont maintenant les faits observés jusqu'ici ?

1° *Estérification des acides gras :*

Les préparations de mono et diglycérides réalisées par BERTHELOT (10) ne constituent pas des méthodes régulières, en raison de l'imprécision du mode opératoire, des rendements indiqués et des méthodes analytiques employées pour contrôler la composition des produits (simples dosages de carbone et d'hydrogène).

Depuis lors, malgré l'importance technique acquise par les esters partiels du glycérol et des acides gras, les conditions optimales de préparation des monoglycérides par estérification des acides gras semblent rester assez mal connues.

HILDITCH et RIGG (8) ont estérifié des acides gras, de C_{12} à C_{18} ,

par le glycérol, en présence de phénol qui rend le milieu homogène, entre 140° et 180°. Ils constatent que la présence de ce tiers solvant accroît considérablement la proportion de monoester gras. Cette proportion croît avec la concentration en glycérol, diminue légèrement avec une concentration en catalyseur plus élevée, une température plus élevée — c'est-à-dire quand on fait croître la vitesse de réaction ; enfin, avec l'éthylène-glycol, on obtient de meilleurs rendements en monoesters qu'avec le glycérol. Une critique pourrait être faite au travail de HILDITCH et RIGG : le faible rendement de beaucoup de leurs estérifications par rapport à l'acide employé.

Des chimistes japonais (6) ont fait, juste au début de la dernière guerre, d'intéressantes constatations ; lorsqu'on estérifie divers acides gras par le même excès de glycérol, à 230°-240° pendant 2 heures, on obtient de meilleurs rendements en monoglycérides qu'à 180° en chauffant plusieurs heures. D'autre part, l'acide laurique et l'acide oléique donnent, toutes choses étant égales, de meilleurs rendements en monoglycérides que l'acide stéarique. Ces faits ne sont d'ailleurs pas expliqués dans le mémoire original.

M^{lle} IVANOFF (7), ayant repris cette étude, a constaté l'instabilité générale des monoglycerides, corps qui se transforment facilement par chauffage en un mélange d'esters plus complets. La transformation, lente à 140°, s'accélère à 180° et devient très rapide à 250°, comme le montrent les résultats ci-après, pris dans la thèse de M^{lle} IVANOFF et se rapportant à l'^a monopalmitine qui est chauffée à diverses températures :

à 140° : 30 % sont décomposés en 10 heures,

à 180° : 25 % sont décomposés en 2 heures,

à 250° : 50 % sont décomposés en 1 heure.

Cette transformation est catalysée par l'acide benzène sulfonique et le carbonate de potassium.

Ayant appliqué ces résultats à la synthèse des monoglycérides par estérification directe, M^{lle} IVANOFF constate qu'il est essentiel, le glycérol et ses esters formant deux phases distinctes, à 180°, d'assurer une agitation suffisante du mélange réagissant pour avoir un indice d'hydroxyle assez élevé ; on peut obtenir ainsi 40 à 45 % de monoglycérides ; l'acide laurique et l'acide oléique donnent plus de monoglycérides que l'acide palmitique, ce qui est en accord avec les résultats de S. KAWAI, cités plus haut ; si on catalyse la réaction par l'acide benzène sulfonique, on a pour une même durée de chauffage davantage d'acides gras

estérifiés et moins de monoglycérides, comme HILDITCH et RIGG. L'emploi de CO_2K_2 comme catalyseur augmente, au contraire, la quantité de monoglycéride. Enfin, à 250° , on a des produits plus riches en monoglycérides qu'à 180° . M^{lle} IVANOFF explique ce fait en contradiction apparente avec les constatations de HILDITCH et RIGG, par la rapidité de l'estérification à 250° , et l'agitation énergique assurée alors par le dégagement, à l'état de vapeur, de l'eau formée dans la réaction.

2° Action du glycérol sur les triglycérides :

Du point de vue pratique, il paraît peu rationnel de saponifier les corps gras, d'en isoler les acides, et de réestérifier ceux-ci pour obtenir leurs monoglycérides. Aussi l'industrie veut-elle passer directement des triglycérides naturels aux monoglycérides, en les traitant par un excès de glycérol.

LAPWORTH et PEARSON (11) avaient déjà étudié cette réaction en 1920 (action du glycérol sur l'huile d'olive, en présence d'éthylate de sodium). Le mémoire le plus important, au point de vue scientifique, est celui de YOUNG et BLACK (1938) (12) qui ont traité la trilaurine, la tripalmitine et le tristéarine par leur poids de glycérol bouillant, sous CO_2 , pendant 50 minutes, puis isolé les monoglycérides formés par cristallisations fractionnées.

Ils ont montré :

L'influence nettement favorable d'un catalyseur alcalin (2 % de PO_3Na_3 , compté sur le poids de la graisse) ;

et qu'il se forme toutes choses égales, davantage de monolaurine que de monopalmitine et surtout de monostéarine.

Ainsi, une température de 290° et 2 % de catalyseur alcalin seraient compatibles avec l'existence d'une proportion notable et même importante de monoglycéride.

M^{lle} BLAGONRAVOVA (13) a déterminé les conditions les meilleures pour la transestérification des huiles végétales par le glycérol et la pentaérythrite (1942). Avec le glycérol, elle obtient, en présence de chaux comme catalyseur, des indices d'hydroxyle plus élevés à 250° qu'à 200° , ce qu'elle explique par une alcoolyse plus complète ; l'indice d'hydroxyle décroît d'ailleurs quand on chauffe trop longtemps, par exemple 4 heures au lieu de 2 ; cela serait dû à une anhydrisation entre les OH, qui pourrait également être provoquée par l'emploi de trop de catalyseur (par exemple 2 % de CaO au lieu de 0,5 %). L'alcoolyse par la pentaérythrite marche différemment ; on ne peut introduire d'excès appréciable de

ce polyalcool, sinon il y a dépôt et carbonisation ; on peut tolérer au maximum 2 molécules de pentaérythrite par molécule d'huile de lin.

BAILEY (14), dans son ouvrage récent (1945), précise que la réaction entre les graisses et le glycérol doit être menée sous un gaz inerte, avec agitation, entre 220° et 245°C ; on emploie des catalyseurs alcalins dont le plus satisfaisant est la soude (0,05 à 0,2 % du poids de la graisse). La réaction est complète en une heure ou deux. Il n'y a guère d'avantage à employer plus de 30 % de glycérol, compté sur le poids du corps gras (la tristearine exige 20,6 % de son poids de glycérol pour être convertie en monoglycéride, et la trilaaurine 28,5 %) ; les produits obtenus contiennent environ 70 % de mono et 30 % de diglycérides. Ces procédés ont été brevetés (15).

Enfin, un travail récent montre qu'à 240° le coprah ne réagit pratiquement pas sur le glycérol (en deux heures il se forme 3 % de monoglycérides), mais que l'eau (2 %) et les alcalis sont des catalyseurs très efficaces (16).

••

Ainsi, les divers chercheurs paraissent d'accord sur un point : la réaction entre glycérol et triglycérides est reversible, et ne se fait à une vitesse raisonnable qu'en présence d'un catalyseur. Mais quelle est la limite d'équilibre ? dépend-elle de la nature des acides gras existant dans les glycérides, et pourquoi ? Si oui, pourquoi les auteurs attribuent-ils à l'élévation de température tantôt un rôle favorable, tantôt une influence nuisible ? Pourquoi, dans l'estérification des acides gras, les catalyseurs alcalins augmentent-ils la proportion de monoglycérides, tandis que l'acide benzène sulfonique la diminue ?

••

Reprenons la discussion par la base.

Que peut-on prévoir théoriquement si on estérifie un acide gras par un excès de glycérol ? On sait que la formation de triglycérides ne se fait pas directement (la réaction serait du 4° ordre), mais par étapes :

(A) : 1 molécule acide gras + 1 molécule glycérol

$\rightleftharpoons$ 1 molécule monoglycéride + 1 molécule d'eau.

(B) 1 molécule acide gras + 1 molécule monoglycéride

$\rightleftharpoons$ 1 molécule diglycéride + 1 molécule d'eau.

(C) : 1 molécule acide gras + 1 molécule diglycérade
 $\rightleftharpoons$ 1 molécule triglycérade + 1 molécule d'eau.

Si l'on se tient par exemple à 180°, sous un courant de gaz carbonique qui entraîne l'eau formée, l'estérification des acides gras est pratiquement complète. On a un mélange de mono, di et triglycérades (et d'un excès de glycérol).

Supposons le milieu homogène.

D'après les résultats de YOUNG et BLACK (12), ce mélange est le siège de deux équilibres :

Triglycérade + glycérol $\rightleftharpoons$ monoglycérade + diglycérade

Diglycérade + glycérol $\rightleftharpoons$ 2 molécules monoglycérade.

Supposons que la loi d'action de masse s'applique, ce qui est légitime si nous ne lui demandons que des indications approchées. Désignant les concentrations en mono, di et triglycérades et en glycérol par M, D, T et G respectivement, nous pourrions écrire :

$$\frac{[M] \cdot [D]}{[T] \cdot [G]} = K_1$$

$$\frac{[M]^2}{[D] \cdot [G]} = K_2$$

d'où :

$$\frac{[M]^3}{[G]^2 \cdot [T]} = K_3$$

et l'on voit qu'il y aura d'autant plus de monoglycérade que la concentration en glycérol sera plus élevée.

Les réactions sont presque athermiques, et la température ne devrait guère influencer l'équilibre, comme nous l'avons déjà dit.

D'autre part, quelle sera l'importance de l'individualité de l'acide gras ? Pour le prévoir, il faudrait disposer de données physico-chimiques qui sont malheureusement rares dans la littérature. GAULT et CHABLAY (17) ont déterminé, par exemple, les constantes d'équilibre de l'estérification des acides gras par l'éthanol à 175°, en présence d'un tiers solvant (le dioxane), et trouvé qu'elles sont très voisines de la valeur expérimentale connue pour l'acide acétique. M^{lle} BLAGONRAVOVA (13), ayant étudié la cinétique de l'estérification des acides oléique et linoléique, à 180°, 200°,

220° et 240° par le glycérol et la pentaérythrite, trouve que cette réaction est bimoléculaire et que l'énergie d'activation des deux acides gras est de 10,65 cal/mol, soit du même ordre de grandeur que pour les acides acétique, propionique, butyrique, caproïque et laurique ; il paraît assez raisonnable, d'après ces ressemblances, d'admettre que les divers acides gras devraient conduire, dans des conditions expérimentales identiques, et en présence d'un polyalcool donné, à une même composition moléculaire de mélange d'esters en équilibre.

L'expérience montre que l'estérification des acides gras, par un excès de glycérol et à 180°, donne des mélanges où prédominent les diglycérides. Or, l'estérification débute par la formation de monoglycérides, qui réagissent ensuite sur les acides gras, et les expériences de HILDITCH et RIGG (8), en présence de tiers-solvant, montrent que, à mesure que les acides gras s'estérifient, l'indice d'hydroxyle des esters décroît légèrement. On pourrait peut-être, dès lors, améliorer le rendement en monoglycérides en arrêtant la réaction dès que l'estérification des acides gras est suffisamment complète, et en évitant ainsi d'aller jusqu'à l'équilibre. Cela reviendrait à jouer sur les différences de vitesse qui pourraient exister entre les réactions d'estérification A, B, C, citées plus haut. Si ces réactions n'avaient pas exactement les mêmes coefficients de température, peut-être pourrait-il exister une température à laquelle la vitesse de A serait suffisamment supérieure à celles de B et C ? Ceci pourrait expliquer l'influence favorable d'une température élevée, citée par S. KAWAI (6).

Reconnaissons que ce ne sont là que des suppositions. D'ailleurs, ce qui est intéressant à connaître, c'est la composition à l'équilibre du produit d'estérification (par exemple d'un acide gras par du glycérol) pour la comparer à celle du produit fourni par le glycérol réagissant sur le triglycéride du même acide gras.

Tout ce raisonnement suppose que l'on peut définir clairement une solubilité du glycérol dans ses esters gras. Souvent, au contraire, on considère que le glycérol y est insoluble, ou presque (7, 8). Dès lors, la réaction d'estérification devrait aboutir à deux phases séparées : glycérol surmonté d'une couche de triglycérides. La persistance de mono et de diglycérides, ainsi que la formation de ces corps par l'action du glycérol sur les triglycérides, serait due à des réactions intervenant à la surface de séparation des deux phases (7) ; il serait nécessaire, pour obtenir des esters à forte teneur en hydroxyles libres, d'assurer une agitation suffisante et une dispersion intime des deux phases

l'une dans l'autre. L'obtention de résultats constants demanderait alors beaucoup de soin ; l'on ne s'expliquerait guère, d'ailleurs, l'influence favorable de la température sur le rendement en monoglycérides, lors de l'action du glycérol sur les triglycérides (6), ni les différences constatées lorsque l'on estérifie, dans des conditions identiques, des acides gras variés par un même excès de polyalcool (6).

Or, nous avons pu constater que, si le glycérol est effectivement très peu soluble dans les triglycérides, même à 280° , il n'en est pas de même avec les acides gras, ni avec les mélanges d'esters partiels que donne leur estérification. La solubilité du glycérol dans ces derniers corps, faible à 180° , peut croître considérablement si on élève la température à 250° et plus ; et elle dépend de la nature des acides gras, les esters stéariques dissolvant moins bien le glycérol que ne le font les esters lauriques. De même, le glycérol peut dissoudre de faibles quantités de ses esters partiels.

Dès lors, si l'on traite un acide gras par un excès suffisant de glycérol, on obtiendra deux phases :

esters saturés de glycérol ; glycérol saturé d'esters

Appliquons la règle des phases :

$$V = C + 2 - \phi$$

Nombre de phases : $\phi = 2$.

Nombre de constituants indépendants : $C = 2$ (acide gras et glycérol) ; d'où $V = 2$.

Si l'on se fixe maintenant la température et la pression, $V = 0$: le système aura une composition à l'équilibre parfaitement déterminée. Le rapport des volumes des deux phases sera déterminé aussi. Si l'on élève suffisamment la température, on peut même arriver à une solution homogène, (cas de l'acide laurique estérifié à 270° par son poids de glycérol). La plus grande partie des acides gras passe dans la phase la moins dense. Comme cette phase devient de plus en plus riche en glycérol à mesure que la température s'élève, on doit obtenir à 250° , par exemple, un mélange plus riche en hydroxyles libres qu'à 100° .

L'emploi d'un tiers solvant permettra d'obtenir pour la même raison (augmentation de la concentration en glycérol) des mélanges plus riches en monoesters, sans avoir recours à des températures élevées. Le phénol employé par HILDITCH et HIGG (8), ou le crésol, ne sont d'ailleurs pas les seuls corps utilisables. J'ai pu constater que les savons alcalins sont d'excellents solvants

mutuels ; ainsi se justifie l'emploi de catalyseurs alcalins dans la préparation industrielle de monoglycérides ; ces corps peuvent agir par les savons qu'ils forment, en déplaçant la limite d'équilibre. Ils sont d'ailleurs bien plus pratiques que le phénol ou le crésol.

Les expériences suivantes vont préciser les résultats obtenus ; nous mettrons d'abord en évidence la solubilité du glycérol dans ses esters partiels ; ceci une fois établi, nous examinerons successivement :

- 1° L'estérification du glycérol à diverses températures ;
 - 2° La généralisation des résultats obtenus à l'estérification de la pentaérythrite.
 - 3° Nous verrons ensuite l'intérêt que peut présenter l'emploi de solvants mutuels comme le phénol, puis les savons alcalins.
 - 4° Quand ces réactions ont lieu en milieu homogène, il est assez naturel de supposer que les radicaux acyles se distribuent au hasard entre les divers hydroxyles présents ; nous essaierons donc de comparer les résultats obtenus aux prévisions que permet de faire cette « théorie de distribution au hasard ».
-

PREMIERE PARTIE

Estérification du Glycérol par les Acides Gras

1° Mise en évidence de la solubilité mutuelle du glycérol et de ses esters :

A) Avec l'acide laurique.

10 g (0,05 mol. g) d'acide laurique sont chauffés progressivement avec 10 g (0,11 mol. g) de glycérol, sous un lent courant de gaz carbonique barbotant dans le liquide.

Au bout de 15 minutes, $t^{\circ} = 180^{\circ}$. Il y a deux couches limpides, pas de trace d'émulsification.

On fait monter lentement la température, et constate que la couche inférieure diminue peu à peu de volume. Au bout de 22 minutes, $t^{\circ} = 245^{\circ}$, la solution est homogène, il part de la vapeur d'eau. On fait alors barboter CO_2 au fond du tube, car il tend à se séparer un peu de liquide dense (probablement du glycérol retenant de l'eau d'estérification). Après 30 minutes, $t^{\circ} = 285^{\circ}$. Cette température est maintenue 45 minutes. La solution est parfaitement limpide et homogène. En refroidissant rapidement, il y a démixtion à partir de 230° .

On obtient finalement des esters hydroxylés presque blancs ; acidité restante : 0,5 %.

La perte de glycérol par volatilisation n'atteint pas 5 %.

Inversement, 1 g d'acide laurique est traité par 20 g de glycérol, sous un courant de gaz carbonique.

La température atteint 280° en 10 minutes ; l'acide laurique surnage. Le tout est maintenu une heure à 280° ; on obtient une solution parfaitement limpide et homogène ; donc, les esters partiels de l'acide laurique, plus lyophiles que ce dernier, sont plus solubles dans le glycérol.

En refroidissant, il y a démixtion et il se reforme une couche d'esters gras qui surnage.

Ceci montre que la solubilité du glycérol dans les esters lauriques est bien plus importante que celle des esters lauriques dans le glycérol.

B) Avec l'acide stéarique.

En recommençant les essais précédents avec les mêmes poids d'acide stéarique et de glycérol, on peut mettre en évidence les solubilités mutuelles (variation de volume des deux phases, trouble au refroidissement indiquant une démixtion), mais on n'arrive pas à des solutions homogènes. Ceci montre que l'acide stéarique est moins soluble que l'acide laurique, fait d'ailleurs naturel, si l'on se reporte aux longueurs relatives des chaînes hydrocarbonées de ces deux acides.

c) Cas des triglycérides.

Les essais doivent être faits rapidement, pour qu'il y ait le moins possible de modifications chimiques.

En portant à 280° des poids égaux de palmiste (ou de suif) et de glycérol, on peut noter de faibles variations des volumes respectifs, et un trouble au refroidissement, indice de démixtion. La solubilité du glycérol dans les triglycérides, au sens purement physique du mot, est ainsi très réduite, même à 280°.

d) Influence des savons, sur la solubilité mutuelle.

Le tableau ci-dessous indique qualitativement l'influence solubilisante des savons, dans le cas des acides laurique et stéarique estérifiés par le glycérol ; les quantités des corps en présence sont définies par le nombre de groupements OH alcooliques disponibles pour chaque COOH.

Acide gras	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Catalyseur % sur l'acide gras	Tempé- rature	Etat du système
Laurique ...	8	0	180°	2 phases
	8	0	280°	homogène
	8	2 % CO_3K_2	165°	2 phases
	18	»	180°	homogène
	18	3 % CO_3K_2	170°	2 phases
	18	»	195°	homogène
Stéarique ..	4	0.5 % CO_3K_2	265°	presque homog.
	8	0	180°	2 phases
	8	0	260°	2 phases
	8	2 % CO_3K_2	200°	homogène
	16	»	270°	2 phases
	16	»	285°	homogène
	16	0,1 % CO_3K_2	265°	2 phases
	20	2 % CO_3K_2	285°	presque homog.

On voit que la présence de savons augmente fortement les solubilités, et que les esters lauriques en présence de ces corps ici encore dissolvent encore mieux le glycérol que ne le font les esters stéariques.

2° Influence de la température sur l'indice d'hydroxyle des produits d'estérification des acides gras par un excès de glycérol :

Pensant éliminer autant que possible les actions de surface, nous avons opéré comme suit :

On prend un long tube à essais en Pyrex de 25 mm de diamètre, fermé par un bouchon à 3 trous. Un tube permet d'amener à l'intérieur un courant de gaz carbonique, dont la vitesse est soigneusement réglée au moyen d'un compte bulles (1 bulle par 2 secondes) ; un autre tube permet le départ du gaz et de l'eau d'estérification. Enfin, un thermomètre indique la température des esters liquides.

On introduit dans le tube environ 10 g d'acide gras, et la quantité voulue de glycérol ; le tube est pesé, bouché et le courant de CO₂ mis en marche, débouchant juste au-dessous de la surface de séparation du glycérol et de l'acide gras. Le chauffage est assuré par un manchon de 12 cm de diamètre, sur lequel est enroulée une résistance de 300 watts, le tout enveloppé de toile d'amiante. En enfonçant plus ou moins le tube dans le manchon, on peut régler facilement la température jusqu'à un maximum de 290° environ ; on peut constamment observer, de cette façon, le contenu du tube, et s'assurer, en particulier, que la surface de séparation du glycérol et des esters est toujours bien nette.

Le chauffage étant terminé, le tube est refroidi sous CO₂ et pesé. Les pertes en glycérol et acides gras sont généralement très faibles, la partie supérieure du tube, non chauffée, suffisant à tenir lieu de réfrigérant à reflux. Le contenu du tube est repris à l'éther ; la solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de soude sec, distillée ; l'expulsion de l'éther est complétée par un chauffage d'une demi-heure sous vide, à 80°-90° (bain de paraffine).

Sur les esters obtenus on détermine l'acidité restante, d'où la proportion d'esters contenue, puis on fait un indice d'hydroxyle et, par le calcul, on ramène l'indice d'hydroxyle aux esters existant dans le mélange.

Voici les résultats qu'a fournis l'estérification d'une molécule
 $\frac{8}{3}$
d'acide gras par — molécules de glycérol. Dans ces conditions, il
reste toujours un excès de glycérol non dissous.

Les indices d'hydroxyle des produits obtenus sont plus voisins, en général, de ceux des monoglycérides que ceux des diglycérides. Négligeant la petite quantité de triglycérides présents, et connaissant les valeurs théoriques de l'indice d'hydroxyle du mono et du diglycéride de chaque acide gras, on peut dès lors calculer approximativement la proportion de monoglycérides contenue dans le mélange. C'est celle-ci qui est inscrite dans la colonne : « Monoglycérides estimés ».

Estérification à 180°					Estérification à 250°			
Acide gras utilisé	Durée	Acides estérifiés	IOH des esters neutres	Monoglycéride estimé	Durée	Acides estérifiés	IOH des esters neutres	Monoglycéride estimé
Laurique .	6 h.	88 %	286	57 %	3 h.	99,5 %	348	78 %
Stéarique	7 h.	92 %	167	35 %	3 h.	99 %	195	47 %
Oléique ..	7 h.	94 %	190	44 %	2 h. $\frac{1}{2}$	99 %	206	51 %
Palmitique					3 h.	99 %	255	64 %

Remarquons la facilité avec laquelle l'estérification à 250° permet d'obtenir de fortes teneurs en monolaurine.

Des essais faits sur le diglycol et l'acide palmitique, dans des conditions identiques, ont donné à 180° et 245° des indices d'hydroxyle très voisins, correspondant à 88 % de monoester environ. Cela s'explique, le diglycol et l'acide palmitique donnant dès 180° une solution presque homogène avec les proportions moléculaires ci-dessus (8 OH pour chaque COOH).

Nous avons également fait les expériences de contrôle suivantes :

Estérifier un acide gras pendant 3 h. à 250°, faire un prélèvement, l'analyser ; chauffer encore 4 heures à 180° : l'indice d'hydroxyle décroît : par exemple de 255 à 220 avec le palmitate de glycérol.

Estérifier un acide gras pendant 4 heures à 180°, faire un prélèvement, l'analyser ; chauffer le reste 1 heure à 250° ; l'indice d'hydroxyle croît (environ 40 unités avec le palmitate de glycérol).

Ceci est absolument incompatible avec l'hypothèse d'une solubilité pratiquement nulle du glycérol dans ses esters partiels : dans ce cas, une prolongation de chauffage, à n'importe quelle température, devrait augmenter la proportion de triglycérides formés, donc diminuer l'indice d'hydroxyle.

Il subsiste cependant quelques incertitudes, car le mode opératoire employé ne conduit pas à des résultats suffisamment constants : d'une part, il est difficile de régler de façon constante la vitesse du courant de gaz carbonique et l'agitation qui en résulte ; d'autre part, le procédé de chauffage utilisé permettait l'existence de courants de convection, facile à mettre en évidence par la projection d'un peu de poudre de talc, et qui renouvelaient constamment les surfaces des liquides en contact.

Pour confirmer l'influence de la température sur le rendement en monoesters, il nous a paru nécessaire d'éliminer autant que possible cette cause d'erreur. Renonçant au montage précédemment décrit, nous avons opéré comme suit :

Le mélange acide gras et glycérol est posé dans de petits tubes à essais ; ces tubes sont introduits dans une jaquette thermostatique (de viscosimètre Baumé), fermée par un bouchon à 3 trous traversé par 3 tubes ; arrivée du gaz carbonique (au fond de la jaquette), départ de CO_2 , thermomètre :

La jaquette est chauffée, selon le cas :

à 157° (vapeur de bromobenzène bouillant) ;

à 205° (tétraline) ;

à 261° (benzoate d'isoamyle).

Cette façon d'opérer ne conduit pas à une mesure très précise de la vitesse de réaction :

D'abord à cause du temps que le contenu des tubes met pour atteindre la température de régime : 15 à 20 minutes à 260° , ce qui représente plus du tiers de la durée que nécessite l'estérification de 95 % des acides gras ;

Ensuite parce que la température de l'intérieur de la jaquette n'est pas définie avec une très grande précision, lorsque l'on dépasse 200°C ; les écarts du thermomètre atteignant facilement 2° vers 260° .

Par ailleurs, à 260°C la volatilité des acides gras (surtout de l'acide laurique) et du glycérol ne peut plus être négligée, elle tend à changer les proportions des corps réagissants : avec ce dispositif, les vapeurs sont entraînées au dehors par le courant de gaz inerte qui balaie la jaquette. Nous avons essayé de placer

le mélange à estérifier dans un gros tube à essais, introduit dans la jaquette thermostatique et surmonté d'un court réfrigérant : cette disposition ne s'est pas révélée efficace, le réfrigérant ramenant dans le tube du glycérol fortement chargé d'eau : celle-ci diminue la solubilité mutuelle et les gouttes froides qui retombent se vaporisent brusquement en brassant énergiquement le contenu du tube.

Cependant, l'on peut faire, avec le montage décrit, des expériences *comparatives*. Bien que les valeurs obtenues ne puissent être qu'approchées, on voit clairement l'influence de la température sur l'indice d'hydroxyie des produits d'estérification. Quant aux actions de surface, elles sont éliminées autant que possible :

a) l'agitation d'origine extérieure est nulle ; il ne reste que la diffusion thermique dans chaque phase liquide ;

b) la grandeur des surfaces de contact peut être définie : avec le glycérol, toutes les expériences sont faites avec le même nombre de molécules-grammes d'acides gras, dans des tubes de même diamètre. Avec la pentaérythrite, on emploie constamment le même échantillon de polyalcool, dont les particules solides auront des dimensions moyennes constantes.

On remarquera que les estérifications à 260° ont été prolongées deux heures et plus, alors qu'après seulement une heure 98 à 99 % des acides gras sont estérifiés. Ceci est voulu : pendant l'estérification, il se fait un dégagement de vapeur d'eau, qui tend à disperser, bien qu'il soit peu vif, les deux phases polyalcool esters l'une dans l'autre ; une fois que cette agitation a cessé, nous prolongeons le chauffage, pour montrer qu'elle n'a pas d'influence sur les teneurs en monoesters obtenues à *l'équilibre*. La comparaison des résultats obtenus, par exemple avec l'acide palmitique et 4/3 molécules de glycérol, chauffés 1 h. 45 à 2 h. 30 à 261° (tableau 5) montre que cette précaution est suffisante. Quant aux résultats obtenus en milieu homogène, ils seraient évidemment indépendants de l'agitation.

Nous citerons enfin quelques expériences de transestérification des triglycérides naturels par le glycérol.

Dans chaque cas, nous définirons les proportions moléculaires des corps réagissants en indiquant le nombre d'hydroxyles alcooliques OH estérifiables mis en jeu pour un radical acyle :

OH

c'est ce nombre qui figure dans les colonnes — ;

COOH

dans le cas d'une molécule-gramme d'acide gras estérifiée par

une molécule-gramme de glycérol on aurait par exemple :

OH

———— = 3.

COOH

Dans beaucoup de ces expériences, les mélanges obtenus contiennent trop peu de monoesters pour que l'on puisse calculer, comme plus haut, leur composition approchée. Aussi, pour rendre les résultats plus facilement comparables, nous avons toujours inscrit, à côté de l'indice d'hydroxyle de chaque produit, la fraction de l'indice d'hydroxyle du monoester correspondant qu'il représente. Cette fraction est exprimée en centièmes et inscrite

$$\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$$

dans la colonne

IOH monoester

Voici nos résultats :

Tableau 1. — Estérification du glycérol à 155°C :

Acide gras utilisé	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Durée	Esters neutres dans le produit obtenu	IOH des esters neutres	$\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$
Laurique	4	3 h.	14,4 %	—	—
Laurique	4	5 h.	21,6 %	129	31
Laurique	4	7 h.	44,6 %	78	19

Tableau 2. — Estérification du glycérol à 205°C :

Acide utilisé	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Durée	Esters neutres dans le produit obtenu	IOH des esters neutres	$\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$
Laurique	4	6 h.	95,7 %	131	32
Stéarique	4	2 h. 30	65,1 %	90	29
Stéarique	4	6 h.	82 %	64	21

Dans toutes ces expériences, il y a un net excès de glycérol non dissous.

Tableau 3. — Estérification du glycérol à 260°C :

Acide utilisé	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Durée	Etat final du système	Esters neutres % dans le produit obtenu	IOH des esters neutres	$\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$	Monoester estimé
Laurique	2	2 h. 30	homogène	98,4	190	44	—
	4	2 h. 30	presque homogène	98,7	291	72	59 %
	8	1 h. 45	2 phases	99,2	299	73	60 »
Myristique ...	4	1 h. 45	presque homogène	99,2	240	65	50 »
	8	1 h. 45	2 phases	99,7	260	66	51 »
Palmitique ...	4	2 h. 30	»	99,4	189	54	38 »
	4	2 h. 30	»	99,5	191	54,5	39 »
	8	2 h. 30	»	99,5	197	56	41 »
Stéarique	4	2 h. 30	»	99,5	175	56	38 »
	8	2 h. 30	»	99,6	179	57	39 »
Oléique	4	2 h.	»	99,5	184	59	42 »
	8	2 h.	»	99,6	196	59,5	42 »

De ces données, on peut tirer diverses conclusions :

1° Remarquons la forme particulière de la courbe donnant, en fonction du temps, la quantité d'esters formés dans l'estérification de l'acide laurique à 155°C (fig. 1). Cette courbe fait penser à une réaction autocatalytique. L'explication en serait simple : le glycérol étant plus soluble dans ses esters partiels de l'acide laurique que dans l'acide lui-même, sa concentration dans la phase « acide gras + esters partiels » augmentera à mesure que l'acide s'estérifiera, tendant à faire croître la vitesse de réaction.

2° A 205° et toutes choses égales par ailleurs, l'acide laurique est estérifié plus vite que l'acide stéarique par le glycérol.

Or, l'on sait qu'en milieu homogène l'acide stéarique et l'acide laurique s'estérifient par le méthanol exactement avec la même vitesse (23). La différence que nous constatons ici est bien expliquée par une moindre solubilité du glycérol dans ses esters stéariques : la moindre concentration en glycérol entraînant une vitesse d'estérification plus faible.

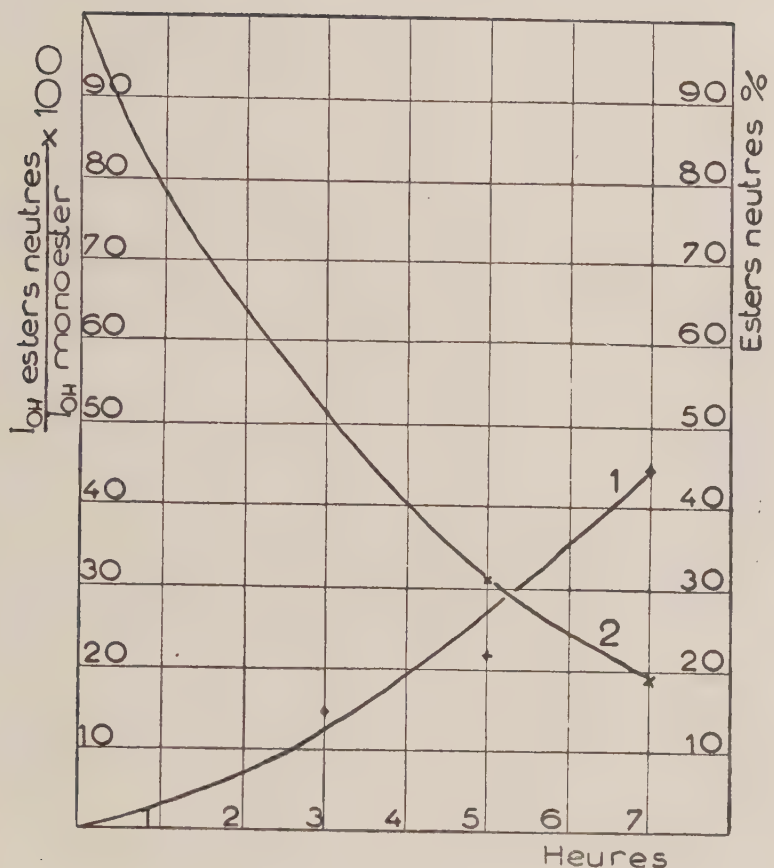


Fig. 1. — Estérification de l'acide laurique par le glycérol (4 OH par COOH, $t^{\circ} = 157^{\circ}$). — Courbe 1 : esters neutres formés. — Courbe 2 : Indice d'hydroxyle de ces esters neutres.

3° L'influence favorable d'une température élevée sur l'indice d'hydroxyle des esters du glycérol est bien nette, comme le montre le tableau 4, tiré des résultats précédents, et se rapportant à l'estérification des acides laurique et stéarique par 4/3 molécules de glycérol :

Tableau 4. — Estérification du glycérol par les acides gras.
Influence de la température quand les actions de surface sont évitées autant que possible. Proportions : 1,33 molécule de glycérol par molécule d'acide gras :

Acide gras estérifié	Température	Durée	Esters neutres dans le produit obtenu	IOH des esters neutres
Laurique	157°	7 h.	44,6 %	78
Laurique	205°	6 h.	95,7 %	131
Laurique	265°	2 h. 30	98,7 %	291
Stéarique	205°	6 h.	82 %	64
Stéarique	265°	2 h. 30	99,5 %	175

4° Dans des conditions identiques, les acides gras fournissent d'autant moins de monoesters que leur chaîne hydrocarbonée est plus longue : l'acide oléique donne un peu plus de monoesters que l'acide stéarique.

Ces observations 3° et 4° s'expliquent encore très simplement par les variations de solubilité du glycérol en fonction de la température et de la longueur des chaînes acyles des esters.

DEUXIEME PARTIE

Estérification de la pentaérythrite par les acides gras

Nous avons d'abord opéré, comme pour le glycérol, en faisant barboter un courant lent de gaz carbonique dans le mélange d'acide gras et de polyalcool. Nous avons encore mis 8 OH en présence de chaque COOH mais, la pentaérythrite étant extrêmement volatile à 250°, nous avons dû limiter à 230° la température maximum d'estérification. Dans ces conditions, la pesée du « tube laboratoire » après l'expérience indique une perte de pentaérythrite qui atteint jusqu'à 10 % avec un courant de gaz inerte très modéré.

Voici les résultats obtenus :

Estérification à 180°					Estérification à 230°			
Acides gras utilisés	Durée	Acides estérifiés	IOH des esters	Monoester estimé	Durée	Acides estérifiés	IOH des esters	Monoester estimé
Laurique ...	8 h.	97 %	342	40 %	2 h. 30	99 %	404	60 %
Palmitique .	6 h. 30	96 %	215		2 h.	98 %	292	
Stéarique ..	7 h.	94 %	190		3 h.	99 %	250	

L'estérification des acides palmitique et stéarique donne, dans ces conditions, trop peu de monoesters pour qu'il soit permis de calculer leurs proportions pondérales à partir de l'indice d'hydroxyle du mélange. Nous verrons plus loin que, supposant que la théorie de la répartition au hasard s'applique dans la synthèse des esters partiels de polyalcools, les indices d'hydroxyle mesurés correspondent à des teneurs en monoesters de :

27 et 45 % pour l'acide palmitique ;
25 et 40 % pour l'acide stéarique.
suivant que l'on se tient à 180° ou à 230°.

Les résultats obtenus paraissent, ici encore, sensibles aux irrégularités qui peuvent exister dans l'agitation du milieu réactionnel, et il nous a paru indispensable de reprendre les mesures en jaquette thermostatique, en éliminant cette cause d'erreur, comme cela a été fait pour le glycérol ; voici nos résultats :

Tableau 5 : Estérification de la pentaérythrite à 157°C (milieu constamment hétérogène) :

Acide gras utilisé	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Durée	Esters neutres dans le produit obtenu	IOH des esters neutres	$\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$
Laurique	2	5 h.	67,6 %	—	—
»	2	8 h.	80,1 %	—	—
»	2	11 h.	87,0 %	91	17
»	4	2 h. 30	56,4 %	224	42
»	4	4 h.	72,0 %	196	37
»	4	6 h. 30	91,2 %	168	31
»	4	12 h.	94,8 %	165	31
Stéarique	4	5 h.	57,5 %	138	33
»	4	8 h.	80,1 %	93	21
»	4	11 h.	88,7 %	92	21

Tableau 6 : Estérification de la pentaérythrite à 205°C (il y a constamment deux phases) :

Acide gras utilisé	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Durée	Esters neutres dans le produit obtenu	IOH des esters neutres	$\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$
Ac. laurique	4	1 h. 40	88,1 %	139	26
»	4	3 h. 15	96,8 %	138	26
»	4	6 h.	99,4 %	141	26
Ac. stéarique	4	3 h. 15	87,2 %	62	15

Tableau 7 : Estérification de la pentaérythrite à 260°C :

Acide gras utilisé	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Durée	Nombre de phases	Esters neutres dans le produit obtenu	IOH des esters neutres	$\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$
Ac. laurique	4	1 h. 20	2	99,2 %	336	63

Par ailleurs, 1 molécule d'acide stéarique et 1 molécule de pentaérythrite sont maintenus 3 heures à 205°, ce qui doit donner 87,2 % d'estérification (tableau 5) et IOH = 62. Puis ce mélange est porté en tube scellé à 265° pendant 1 h. 30, la plus grande partie de la pentaérythrite se dissout ; l'acidité libre tombe à

38

0,6 % et l'indice d'hydroxyle monte à $160 = \frac{38}{100}$ de l'indice

d'hydroxyle de monoester. Ceci montre l'influence favorable de la température, en l'absence de toute agitation produite par le dégagement de l'eau d'estérification sous forme de vapeur.

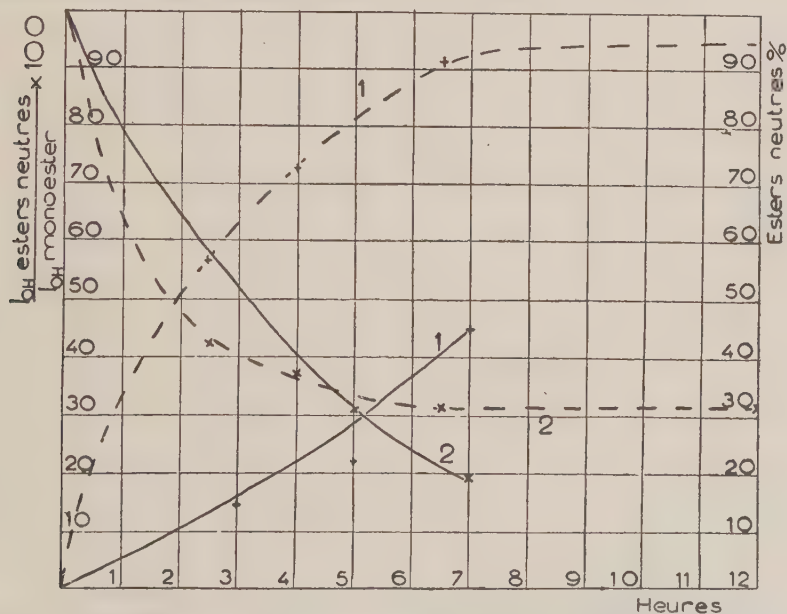


Fig. 2. — Estérification de l'acide laurique à 157° par le glycérol (trait plein) et par la pentaérythrite (trait interrompu). — Courbes 1 : esters neutres formés. — Courbes 2 : indices d'hydroxyle. — Dans les deux cas, il y a 4 OH pour chaque COOH.

Nous n'avons pas poursuivi les essais à 260° sur la pentaérythrite ; il est difficile, à cette température, d'obtenir mieux que l'ordre de grandeur de l'indice d'hydroxyle, à cause de la très grande volatilité du polyalcool.

Une autre cause d'erreur intervient, d'ailleurs, à ces températures élevées : l'attaque du verre avec formation de savons qui jouent le rôle de solvants mutuels. Ceci nous a obligé à opérer dans du verre pyrex exclusivement, et de vérifier à chaque essai la non-alcalinité du produit final.

Essayons de nous résumer :

1° Nous voyons que l'estérification de la pentaérythrite à 157° est bien plus rapide que celle du glycérol et fournit davantage de monoesters (fig. 2). Ici donc, les actions de surface jouent un rôle important (on se rappelle que la pentaérythrite est une poudre fine, et le glycérol un liquide).

Si on diminue de moitié la quantité de pentaérythrite (ce qui en laisse encore une certaine quantité non attaquée), on constate, d'ailleurs, que la vitesse d'estérification et l'indice d'hydroxyle des esters diminuent fortement (fig. 3).

2° D'autre part, l'acide stéarique s'estérifie nettement moins

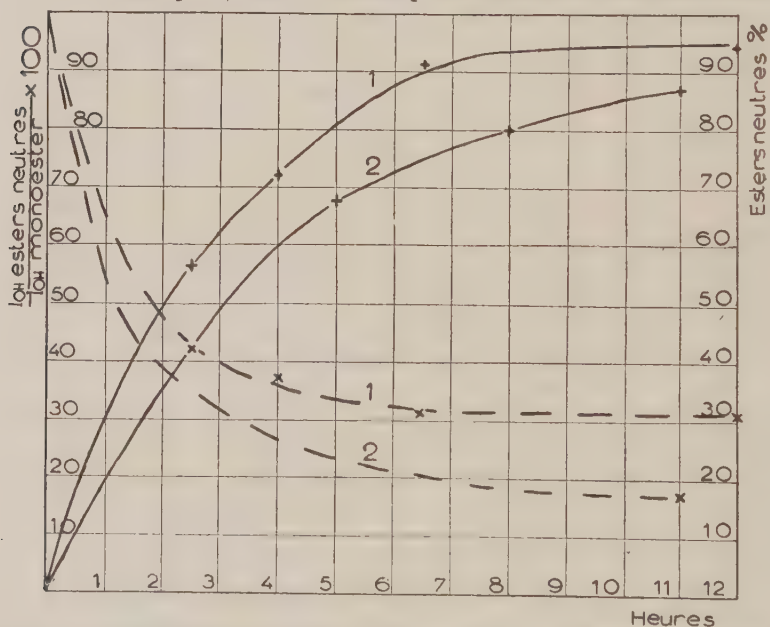


Fig. 3. — Estérification de l'acide laurique à 157° , par la pentaérythrite. — Courbes 1 : 4 OH par COOH. — Courbes 2 : 2 OH par COOH. — Trait plein : esters neutres formés. — Trait interrompu : indices d'hydroxyle.

vite (fig. 4) que l'acide laurique, par la pentaérythrite à 157°. Ceci doit être dû à un phénomène de solubilité vraie. La température de réaction et les proportions moléculaires des corps réagissants étant fixés, la vitesse totale d'estérification dépendra :

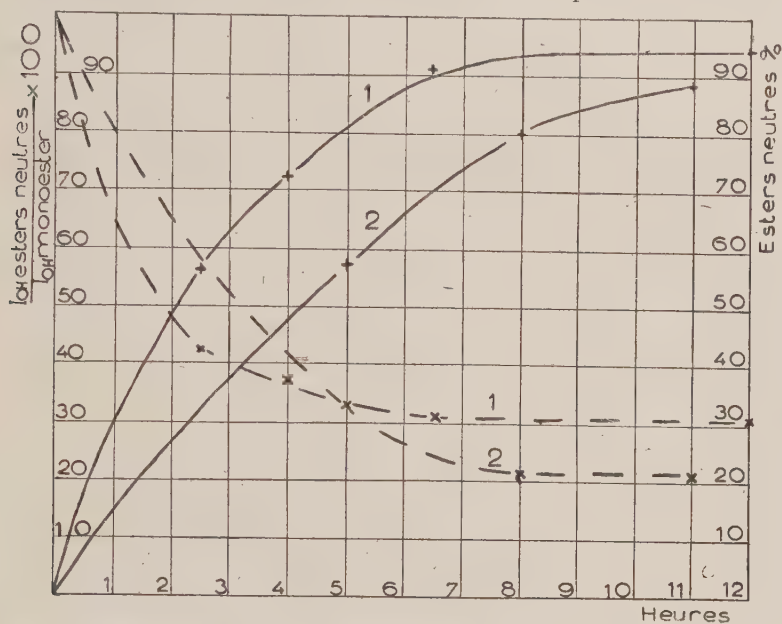


Fig. 4. — Estérification de la pentaérythrite à 157°. Courbes 1 : acide laurique. — Courbes 2 : acide stéarique. — Trait plein : esters neutres formés. — Trait interrompu : indices d'hydroxyle. Dans les deux cas, il y a 4 OH par COOH.

a) des actions de surface, qui sont les mêmes pour les acides laurique et stéarique, lorsque les proportions moléculaires employées sont les mêmes.

b) et de la *solubilité* vraie de polyalcool dans la phase grasse ; celle-ci doit être plus faible avec l'acide stéarique d'où une vitesse de réaction moindre.

3° Comparons l'estérification de l'acide laurique par la pentaérythrite, à 155° et 205°C. Si l'influence de la température sur la vitesse de réaction est très nette, il n'en est pas de même pour l'indice d'hydroxyle, qui est un peu plus bas à 205°. Ceci est dû à une cause physique : la pentaérythrite pure fond à 250° seulement ; mais l'échantillon dont nous disposons, non parfaitement pur, donne en présence d'acides gras à 205°, deux phases, une d'esters liquides, et, une inférieure, pâteuse, de polyalcool ayant dissous un peu d'esthers. La surface de contact est ainsi bien moindre qu'à 155°, où le polyalcool reste sous forme de poudre

fine. L'accroissement de solubilité vraie par l'élévation de la température ne suffit pas à compenser cette circonstance défavorable.

D'ailleurs, si on monte à 265° C, l'indice d'hydroxyle se relève considérablement, ce qui prouve l'influence de la solubilité lorsqu'elle devient suffisamment grande.

4° Nous voyons que l'indice d'hydroxyle des esters formés (supposés séparés de l'acide non estérifié) décroît en général en même temps que l'acidité libre.

Cela est normal : quand la première molécule (*) d'acide gras a réagi sur la première molécule de polyalcool, on a une molécule de monoester noyée dans les molécules d'acide non estérifiées ; puis la réaction se poursuivant, les di, tri... polyesters apparaissent, l'indice d'hydroxyle de la partie estérifiée décroîtra jusqu'à une certaine limite, tandis que l'acidité libre tend à s'annuler (fig. 5).

Quand le polyalcool est peu soluble dans les esters gras, et que les actions de surface sont peu importantes, l'indice d'hydroxyle limite est petit et rapidement atteint. C'est le cas de la pentaérythrite, en présence d'acide laurique à 205°C. Cela s'explique facilement : les molécules du monoester passent, à mesure de leur formation, dans la phase grasse, et leurs hydroxyles libres ont plus de chances d'être estérifiés que ceux du polyalcool ; il ne subsistera dès lors que peu de monoester.

5° Remarquons enfin l'influence possible de l'agitation moléculaire, qui augmente la température, et facilite la diffusion dans chaque phase, conjointement avec la diminution de viscosité. Cela aussi est une conséquence favorable de l'emploi des températures élevées, la diffusion tendant à renouveler les surfaces en contact.

On peut tirer de ces faits diverses conclusions pratiques :

Suivant les corps utilisés et les proportions dans lesquelles ils se trouvent, et les températures de réaction, l'estérification des acides gras sera ou non une réaction en 2 phases. S'il n'y a pas homogénéité, les quelques mesures physiques que l'on

(*) Il s'agit ici de molécules *vraies*.

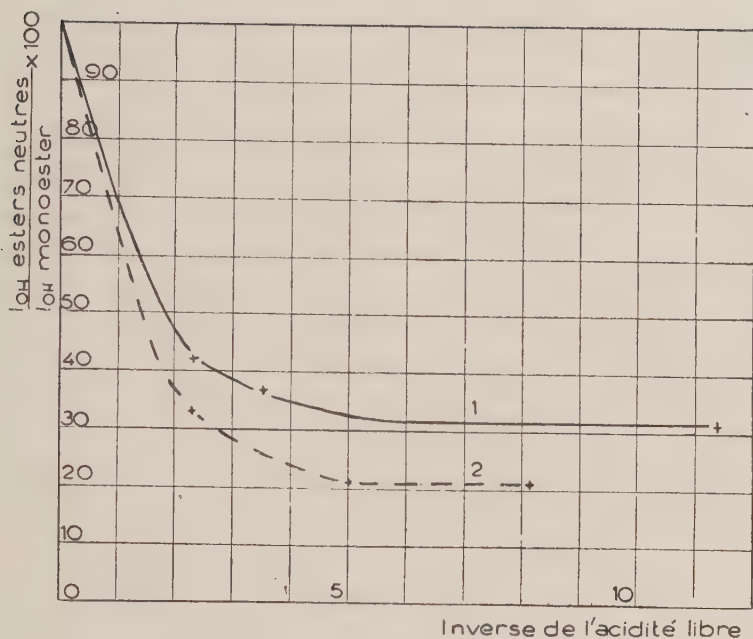


Fig. 5. — Estérification de la pentaérythrite par l'acide laurique (courbe 1) et l'acide stéarique (courbe 2). Température 157°, 4 OH par COOH.

trouve dans la littérature à ce sujet (études cinétiques de M^{lle} BLAGONRAVOVA, par exemple (3), nécessiteraient probablement des précisions.

Si l'on veut obtenir par estérification des esters gras de polyalcools exempts d'hydroxyles libres, il faut se tenir à une température aussi basse que le permet la vitesse de réaction, et employer un excès d'acide gras. Il y aura dès lors intérêt à employer un catalyseur pour accélérer la préparation ; mais il faudra que ce catalyseur ne puisse pas jouer le rôle de solvant mutuel : plutôt que les alcalis, on emploiera des acides sulfoniques. Ceci est un argument supplémentaire en faveur de la technique employée par WHEELER (19) pour préparer les triglycérides, et justifie que nous l'ayons étendue à la préparation des esters complets de la pentaérythrite.

Si l'on veut préparer des esters partiels de polyalcools, il y a intérêt à employer un excès de polyalcool et une température

d'estérification aussi élevée que possible. Dans ces conditions, l'indice d'hydroxyle des esters obtenus croîtra avec l'excès de polyalcool utilisé tant que l'on sera en milieu homogène ; dans le cas de l'acide laurique et du glycérol, une quantité de ce dernier corps égale aux $8/3$ de la théorie permet d'obtenir à 275° (milieu homogène) un mélange contenant presque 80 % de monolaurine ; les indications de la littérature montrent qu'il se forme presque exclusivement, sinon totalement, de l'α monolaurine (20) seule stable à cette température.

On voit que l'estérification à 270° de l'acide laurique par un gros excès de glycérol est un procédé commode de préparation de l'α monolaurine ; il suffit de recristalliser le produit impur obtenu deux fois dans l'oxyde d'éthyle (8.)

Si on abaisse la température à 200° , par exemple, en conservant les mêmes proportions moléculaires, il y aura démixtion. Il sera possible, dans une certaine mesure, d'atténuer cette influence défavorable par une agitation suffisante, ou de la supprimer par addition d'un solvant mutuel.

Si, restant à 275° , on remplace l'acide laurique par une quantité équimoléculaire d'acide stéarique, il y aura démixtion.

Une agitation suffisante permettra d'avoir une teneur en monoester qui se rapprochera, sans pouvoir la dépasser, de celle que donnait l'acide laurique. Il a suffi, par exemple, d'un barbotage de gaz carbonique (une bulle par seconde) dans un essai sur une dizaine de grammes d'acide stéarique traité par deux molécules de glycérol, à 205°C , pour que l'indice d'hydroxyle des esters obtenus passe de 64 à 170 environ, pour une estérification à peu près totale de l'acide stéarique.

Autrement dit : l'agitation tend à égaliser les rendements en monoesters obtenus avec divers acides gras et à diverses températures, et peut permettre d'atteindre des rendements en monoesters nettement supérieurs à ceux que permet de réaliser la seule solubilité des polyalcools dans leurs esters partiels. Il n'en reste pas moins que, comme le montre le tableau de la page 44, les acides palmitique, stéarique et oléique fournissent moins de monoglycérides que l'acide laurique, en présence d'un même excès moléculaire de glycérol, tant que l'agitation reste modérée.

Enfin, on sait que l'estérification des acides gras par un excès de glycérol, en chauffant sous le vide, ne donne pas de rendements satisfaisants en monoglycérides (7). Ceci s'explique,

la température de réaction ne pouvant dépasser la température d'ébullition de glycérol sous la pression réduite que l'on emploie : par exemple 152° sous 5 mm.

Les résultats ci-dessus permettent inversement de prévoir ce que devrait donner l'action du glycérol sur les triglycérides. Si le milieu reste homogène, l'action d'une molécule de trilaurine sur une molécule de glycérol, par exemple, doit donner à l'équilibre le même mélange d'esters que fournissent 3 molécules d'acide laurique traitées par 2 molécules de glycérol, l'eau d'estérification étant éliminée.

En fait, l'action du glycérol sur les triglycérides est fort lente, on la réalise industriellement en présence de catalyseurs alcalins qui, nous l'avons vu, jouent également le rôle de solvants mutuels et par suite doivent influencer la composition à l'équilibre, comme cela va être précisé.

Enfin, on peut prévoir que, dans la préparation des esters partiels de polyalcools supérieurs au glycérol, les actions de surface, par suite de la faible solubilité, joueront un rôle important voire même prépondérant. Une agitation efficace devrait être essentielle dans ce cas.

TROISIEME PARTIE

Estérification en présence de tiers-solvants

Nous avons vu que la faible solubilité mutuelle des polyalcools et des acides, comme l'acide stéarique par exemple, limitait la proportion de monoester que peut fournir leur estérification.

Il semble que l'emploi d'un tiers-solvant permettrait, conformément à la loi d'action de masse, et en accroissant la concentration du polyalcool libre dans le mélange d'esters, d'augmenter l'indice d'hydroxyle de ce dernier. Cela paraît pouvoir être intéressant pour préparer des esters partiels de la pentaérythrite, polyalcool moins soluble que le glycérol dans les esters gras.

Deux genres de solvants mutuels paraissent utilisables : le *phénol*, déjà employé par HILDITCH et RIGG pour les monoglycérides, et les *savons alcalins*.

Les travaux sur les propriétés solubilisantes des savons sont nombreux ; en particulier, MC BAIN vient de publier récemment un intéressant mémoire (21) ; il montre que l'addition de quantités assez importantes de savon (10 % par exemple) à deux liquides non miscibles, A et B qui, eux-mêmes, dissolvent très peu le savon, donne des solutions ultrafiltrables à la température ambiante ; c'est le cas, entre autres, du propylène-glycol en présence de benzène et de stéarate de potassium. Mais nous n'avons trouvé dans la littérature aucune indication sur la solubilisation du glycérol dans ses esters gras en présence de savons (résultats qualitatifs indiqués page 42, à part un travail récent de BAILEY dont nous n'avons eu le texte en main qu'après l'exécution de la plupart de nos expériences (9).

1. — Estérification de la pentaérythrite par les acides gras dans le phénol.

Nous avons employé à peu près la technique utilisée par HILDITCH et RIGG avec le glycérol (8).

Le phénol et la pentaérythrite sont pesés, introduits dans un ballon de Wurtz et portés à la température voulue, en atmosphère de gaz carbonique, par une résistance électrique entourant le ballon. Le phénol bout à 181° , mais la température d'ébullition d'une solution concentrée de pentaérythrite dans le phénol est supérieure ; dans nos expériences, où il y avait 1,5 partie de phénol pour une partie d'acide gras, nous la maintenions à 210° environ. Cette température une fois atteinte, l'acide gras était ajouté, et le chauffage poursuivi pendant une durée déterminée. Ceci fait, nous refroidissions à 100° , entraînions le phénol par un courant de vapeur d'eau, refroidissions complètement. L'émulsion obtenue était épuisée à l'oxyde d'éthyle, et la solution étherée lavée à la potasse pour éliminer la petite quantité de phénol, et aussi les acides gras restants, puis à l'eau jusqu'à neutralité ; enfin séchée sur du sulfate de soude sec et distillée ; le résidu de distillation était maintenu sous vide à 80° - 90° pendant 30 minutes pour chasser les dernières traces d'éther.

HILDITCH et RIGG, dans chacune de leurs expériences, estérifiaient 20 g d'acide gras par le glycérol, dans 20 g de phénol. Ils obtenaient des rendements en esters totaux souvent bas, comptés sur les acides gras de départ : par exemple 20 à 30 % de la théorie, ceci probablement dû à la lenteur de la réaction qu'ils menaient à 180° .

Nous avons remarqué, dans les expériences d'estérification de glycérol, que le monostéarate de glycérol est fort peu soluble dans l'éther (1 à 2 % environ), le palmitate un peu plus, le myristate, le laurate et l'oléate beaucoup plus.

La théorie permet de penser que les esters partiels de la pentaérythrite doivent être moins solubles encore dans les solvants organiques que ceux du glycérol. Aussi avons-nous mené toutes les estérifications ci-dessous décrites, sur 4 à 5 g d'acide gras au maximum. Dans ces conditions, les rendements en esters sont presque quantitatifs, par rapport au poids d'acide gras utilisés.

Nous avons d'abord vérifié que le phénol bouillant n'est que lentement estérifié par les acides gras.

Remarquons que HILDITCH et RIGG avaient admis, sans le justifier, que la formation d'esters phényliques devait être négligeable dans leurs expériences. Cela est sûrement vrai, car, en présence d'un gros excès de polyalcool (glycérol pour HILDITCH et RIGG — pentaérythrite pour nous), la formation d'esters phényliques, que nous voyons être déjà faible, sera par action de masse, très réduite au profit des esters de polyalcools.

Tableau 8. — Estérification du phénol par les acides gras :

Acides gras	Molécules de phénol par mol. d'ac. gras	Catalyseur employé	Durée de chauffage	Acides gras estérifiés
Ac. laurique	7	néant	6 h. à 180°	8 %
»	7	3 % p. toluène sulfonique	3 h.	10 »
»	7	»	6 h.	15 »
Ac. stéarique	8	»	8 h.	11 »

Les esters phényliques obtenus ont été caractérisés par leur indice de saponification.

Ensuite, nous avons constaté que les acides gras s'estérifiaient suffisamment vite par la pentaérythrite, en solution phénolique. Voici quelques expériences faites avec l'acide stéarique dissous dans une fois et demie son poids de phénol. La proportion de catalyseur est donnée par rapport au poids d'acide gras.

Tableau 9. — Vitesse d'estérification de la pentaérythrite, en solution phénolique.

Molécules de pentaérythrite par mol. d'acide	Catalyseur	Chauffage 210°	Acide estérifié
1	0.7 % toluène sulfonique	1 h.	75 %
1	0,7 %	2 h.	90 »
3	3 %	1 h.	80 »
3	0	2 h. 30	90 »
9	0	1 h.	90 »

Nous avons alors cherché à suivre les variations de l'indice d'hydroxyle des mélanges d'esters obtenus en fonction de la quantité de pentaérythrite réagissant sur une quantité fixée d'acide gras.

Voici les résultats obtenus avec l'acide stéarique (température voisine de 210°) :

Tableau 10. — Estérification de la pentaérythrite par l'acide stéarique.

Mol. pentaérythrite par molécule d'ac. stéarique	Durée de chauffage	Catalyseur (p. toluène sulfonique)	Indice d'hydro- xyle obtenu	Acides gras estérifiés
0,5	9 h.	0	157	95 %
(l'indice d'hydroxyle du diester est de 139)				
1	6 h.	0	272	80 %
1	1 h.	0,7 %	274	75 %
1	2 h.	0,7 %	291	90 %
1	8 h.	0,7 %	268	99 %
En moyenne : $\text{IOH} = 275$, soit 45 % de monoester				
3	6 h.	0	331	95 %
3	1 h.	3 %	342	98 %
3	1 h.	3 %	353	99 %
En moyenne : $\text{IOH} = 340$, soit 68 % de monoester				
9	1 h.	0	378	90 %
9	2 h.	0	392	
8	7 h.	0	374	
8	8 h.	0	365	
En moyenne : $\text{IOH} = 375$, soit 82 % de monoester				
16	5 h.	0	376	
Résultats du même ordre qu'avec 8 molécules de pentaérythrite				

On voit que les variations de la durée d'estérification et la présence d'un catalyseur (acide p. toluène sulfonique) n'influent pas systématiquement l'indice d'hydroxyle des produits obtenus. D'autre part, l'emploi de très grands excès de pentaérythrite n'accroît guère la proportion de monoesters comme l'avaient constaté HILDITCH et RIGG pour le glycérol.

Des essais avec d'autres acides gras ont confirmé les résultats obtenus avec l'acide stéarique comme le montrent les résultats suivants, obtenus sans catalyseur :

Tableau 11. — Estérification de la pentaérythrite par les acides gras.

Acides estérifiés	Molécules de pentaérythrite par molécule d'acide	Durée de chauffage	I _{OH} des esters	Monoester estimé	Acides gras estérifiés
Ac. laurique	3	1 h. 30	437	70 %	93 %
»	3	8 h. 30	420	65 %	99 %
»	10	1 h. 30	447	75 %	95 %
»	10	7 h.	470	80 %	
Ac. myristique	10	7 h.	475	85 %	
Ac. palmitique	3	1 h. 30	364	68 %	96 %
»	3	8 h. 30	360	66 %	97 %
»	5	7 h.	381	67 %	96 %
»	8	7 h.	370	70 %	99 %
Ac. oléique	3	6 h.	322	62 %	85 %

Ainsi sont confirmées les conclusions théoriques auxquelles HILDITCH et RIGG étaient parvenus dans le cas du glycérol ; en milieu homogène, il est possible d'arriver, par estérification directe des acides gras, à des mélanges relativement riches en monoesters.

Nous avons alors essayé de préparer des quantités plus importantes de produits. Cela s'est révélé d'abord assez compliqué, car les mélanges riches en monoesters sont peu solubles dans les solvants organiques (le meilleur de ceux-ci est l'oxyde d'éthyle). De même, la pentaérythrite est assez peu soluble dans l'eau froide (5 %) ; d'où l'obligation de manipuler des volumes considérables de liquide. A cette échelle, les émulsions qui tendent à se produire sont difficiles à casser ; cet inconvénient étant surmonté, on retombe d'ailleurs sur une autre difficulté : l'élimination d'importantes quantités de phénol est longue, soit par entraînement à la vapeur, soit par distillation sous pression réduite (8 mm) et, dans ces conditions, les phénomènes de trans-estérification ont le temps de se produire.

C'est ainsi que, partant de 25 g par exemple d'acide laurique, nous avons obtenu des esters dont l'indice d'hydroxyle était voisin de celui obtenu dans les estérifications sans solvant, à 230°,

sous barbotage de gaz carbonique. Et, malgré son intérêt théorique, la méthode de HILDITCH et RIGG ne paraît pas se prêter à des préparations en grand. Un travail américain récent (9), dont nous n'avons eu connaissance qu'après avoir établi ces résultats, vient d'ailleurs de confirmer, dans le cas des esters partiels du glycérol, les réserves que nous formulons. Ces difficultés devraient être à l'origine des irrégularités constatées, malgré les faibles quantités d'acides gras employées, sur les expériences des tableaux 10 et 11.

II. — *Estérification des acides gras et des polyalcools en présence des savons alcalins.*

Nous avons déjà mis en évidence l'action solubilisante des savons alcalins sur les mélanges de glycérides partiels et de glycérol (page 42).

Il était naturel de chercher à vérifier si cette action solubilisante se répercutait sur l'indice d'hydroxyle des esters formés.

L'expérience a montré qu'il en était bien ainsi.

Les essais ont été menés, soit dans la jaquette thermostatique, soit dans un tube avec barbotage de gaz carbonique ; du moment que l'on a un milieu réactionnel homogène, l'agitation ne doit évidemment pas intervenir.

La présence de savon complique un peu l'isolement des esters, à cause des émulsions qui peuvent se former lors du lavage à l'eau de leur solution éthérée. Parfois, il a fallu cesser ces émulsions avec un peu d'acide chlorhydrique dilué ; les esters obtenus contiennent alors les acides gras libres de savon.

Il ne faudrait pas en déduire que la présence d'un alcali a ralenti l'estérification ; nos expériences veulent mettre en évidence seulement l'influence des alcalis sur l'indice d'hydroxyle des esters obtenus.

Voici nos résultats résumés ; ceux avec le glycérol ont été obtenus avec un lent courant de gaz carbonique brassant le mélange ; ceux avec la pentaérythrite, sans aucune agitation.

Tableau 12. — Estérification du glycérol. — Catalyseur CO_3K_2 .

Acide utilisé	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Température	$\text{CO}_3 \text{ K}_2$ employé	Etat final du système	Durée	Esters neutres dans le produit obtenu	IOH des esters neutres $\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$
Laurique	8	180	0	2 phases	6 h.	88 %	250
»	8	200	2 %	homogène	6 h.	98 %	320
»	18	210	3 %	homogène	2 h.	97 %	358
Stéarique	8	280	0	2 phases	7 h.	92 %	167
»	4	265	0,5 %	presq. homogène	1 h. 45	98,8 %	204
»	8	220	2 %	homogène	3 h.	99 %	224
»	16	265	0,1 %	2 phases	1 h. 30	99,5 %	199
»	20	280	2,5 %	presq. homogène	1 h.	98 %	240

Tableau 13. — Estérification de la pentaérythrite.

Acide utilisé	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Température	$\text{CO}_3 \text{ K}_2$ employé	Etat final du système	Durée	Esters neutres dans le produit obtenu	IOH des esters neutres $\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$
Laurique	4	205	0	2 phases	3 h. 15	96,8 %	138
»	4	205	2 %	presq. homogène	4 h. 15	98,6 %	291

La quantité de CO_3K_2 utilisée est exprimée en % du poids d'acide gras.

On voit qu'à 205° il faut de fortes proportions de catalyseur alcalin pour solubiliser la pentaérythrite dans ses esters lauriques.

III. — *Influence des catalyseurs alcalins sur la transestérification par le glycérol et par la pentaérythrite.*

Nous avons fait des essais sur un beurre de coprah et sur un suif, dont les acides gras avaient des poids moléculaires moyens de 208 et 270.

Les expériences ont été réalisées en chauffant avec une jaquette thermostatique ; les corps réagissants ont été agités au début de l'expérience, pendant 10 minutes, par un courant de gaz carbonique, puis on a laissé l'équilibre s'établir. Cette précaution (agitation préalable) s'est révélée nécessaire, à cause de la très faible solubilité du glycérol et de la pentaérythrite dans les triglycérides, qui gêne le démarrage de la transestérification.

Tableau 14. — Action du glycérol sur les triglycérides.

Corps gras transestérifié	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Température	Catalyseur (CO ₃ K ₂ %)	Etat final du système	Durée de la réaction	Acidité des esters obtenus	IOH des esters neutres	$\frac{\text{IOH} \times 100}{\text{IOH monoester}}$
Coprah	7	265°	0	2 phases	2 h.	0,8 %	55	14
	7	265°	0,5 %	homogène	2 h.	0,8 %	300	75
Suif	7	265°	0	2 phases	2 h.	0,5 %	135	42
	7	265°	2 %	presque homogène	2 h.	1,3 %	220	70

Tableau 15. — Action de la pentaérythrite sur les triglycérides.

Corps gras transestérifié	$\frac{\text{OH}}{\text{COOH}}$	Température	Catalyseur (CO ₃ K ₂ %)	Etat final du système	Durée de la réaction	Acidité des esters obtenus	IOH des esters neutres
Coprah	5	265°	0	2 phases	1 h.	0,8 %	135
			0,6 %	2 phases	1 h.	0,8 %	297

L'action de la pentaérythrite sur les triglycérides donne un mélange d'esters partiels du glycérol et de la pentaérythrite : nous avons constaté que ce dernier corps est, dès 200°, plus volatil que le premier. Il serait, par suite, bien difficile de remplacer complètement le glycérol par la pentaérythrite, au moyen

d'une réaction de transestérification. Quant aux observations de M^{lle} BLAGONRAVOVA (13), suivant laquelle on ne pourrait transestérifier les corps gras par un appréciable excès de pentaérythrite sans provoquer une carbonisation du mélange réactionnel, nous n'avons pu les reproduire.

On retrouve, ici encore, la faible solubilité des glycérides stéariques dans le glycérol : si la quantité d'alcali employée n'est pas assez grande, on n'arrive pas à l'homogénéité du mélange. Il ne serait pas parfaitement exact de dire que les alcalis sont de simples catalyseurs dans l'action des polyalcools sur les triglycérides. Certes, la présence du savon influe considérablement sur la vitesse de transestérification, mais en présence d'un excès suffisant de polyalcool, son rôle solubilisant est essentiel dans la fixation de la limite d'équilibre.

Ceci précise l'utilisation des « catalyseurs » alcalins dans la synthèse des monoglycérides. Ces corps augmentent les vitesses de réaction, et peut-être précisément en partie, grâce à leur action comme « solvants mutuels », due aux savons qu'ils forment. De plus, ces savons peuvent déplacer l'équilibre final, par accroissement de solubilité mutuelle, dans le sens désiré. Ceci est surtout important pour les glycérides d'acides gras élevés (suif, huile de coton hydrogénée) et aux températures voisines de 220° que l'industrie utilise.

Pour les corps gras comme le coprah et le palmiste, dont les glycérides partiels sont bien plus solubles dans le glycérol, grâce à l'acide laurique qu'ils contiennent en grande quantité, l'action solubilisante des savons alcalins pourrait n'être pas nécessaire, à 250° par exemple, pour avoir des teneurs élevées en monoglycérides, *à l'équilibre*. On pourrait alors penser à remplacer les catalyseurs alcalins par des acides arylsulfoniques, par exemple. L'élimination de ceux-ci, dans le produit final, serait plus facile que celle des savons. Malheureusement, des essais que j'ai faits avec l'acide benzène sulfonique ont échoué, par suite d'une formation abondante d'acroléine que provoque ce corps.

L'emploi des températures élevées et de catalyseurs alcalins pour la synthèse des monoglycérides, malgré ses avantages, peut théoriquement comporter deux inconvénients : la formation d'acroléine et celle de polyglycérols :

1° La formation d'acroléine ne devient perceptible à l'odorat que vers 280° ; d'ailleurs, la perte de poids des tubes laboratoires

montre qu'il ne peut s'en faire que très peu ; ce corps s'élimine à mesure qu'il se forme (il bout à 52°).

2° La formation des esters de polyglycérols a été invoquée par FEUGE et BAILEY (9) pour expliquer certaines discordances analytiques lors de l'examen d'échantillons riches en monoglycérides, obtenus à 250° et en présence de catalyseurs alcalins. Elle se ferait, par exemple, suivant le schéma :



entraînant ainsi un abaissement de l'indice d'hydroxyle et des monoglycérides dosables par l'acide periodique.

S'il se forme vraiment de tels esters de polyglycérols dans l'action du glycérol-sur les triglycérides, à température élevée et en présence d'alcalis, on devrait observer le même fait lors de l'estérification du glycérol par les acides gras, en présence d'alcalis, et à la même température, tandis que, sans catalyseur, la polymérisation du glycérol, à ces températures, est fort lente.

Nous avons donc estérifié de l'acide laurique par 4/3 molécules de glycérol, à 265°C pendant 1 h. 30 avec et sans addition de CO_2K_2 (0,5 % du poids de l'acide). Dans les deux cas, nous étions en milieu homogène ; l'expérience a été, bien entendu, menée en jaquette thermostatique pour éviter toute surchauffe des parois.

Les indices d'hydroxyle des deux produits obtenus ont été les mêmes.

Ceci rend peu probable la formation d'esters de polyglycérols sous l'influence du catalyseur alcalin employé tant que celui-ci n'est qu'en faible quantité. Nous verrons plus loin, page 110, qu'il n'en est probablement pas de même quand on force la dose du catalyseur alcalin.

Par ailleurs, nous voyons que, en milieu homogène, la composition d'équilibre du mélange d'esters formés est pratiquement stabilisée après une heure et demie à 265°C, puisqu'elle n'est pas influencée par la présence d'un catalyseur d'estérification. C'est une nouvelle justification des durées de réaction maximum que nous avons adoptées à cette température.



Une autre remarque peut être faite : M^{lle} BLAGONRAVOVA (13) montre dans un travail que les divers oxydes ou hydroxydes

alcalins et alcalino-terreux n'ont pas tous la même valeur comme catalyseurs de transestérification, dans la préparation des glycérides partiels à partir des triglycérides. Les données de M^{lle} BLA-GONRAVOVA ne permettent pas de voir clairement si ces différences d'activité se rapportent à la vitesse de transestérification, ou à l'équilibre final.

S'il s'agissait du second cas, l'on pourrait supposer que le pouvoir « solvant mutuel » des savons d'un acide gras donné, qui est important pour la détermination de cet équilibre final, varie avec la nature du cation. Il y aurait peut-être là une explication des différences constatées entre l'efficacité de NaOH, de CaO et des autres oxydes métalliques.

QUATRIEME PARTIE

Comparaison des résultats obtenus avec les prévisions de la théorie de distribution au hasard

1° Estérification du glycérol.

L'expérience montre qu'il est difficile, en estérifiant les acides gras par un excès de glycérol, d'augmenter les teneurs en mono-esters au delà de 60 à 70 %. Par exemple, en *milieu homogène*, l'estérification de l'acide laurique par 8/3 molécule de glycérol nous a donné 70 % de monoglycérides, l'homogénéité étant assurée par l'addition de 2 % de CO_2K_2 à 200°C.

Le même fait se retrouve dans l'estérification de la pentaérythrite par les acides gras, dans le phénol, le milieu étant homogène. L'acide stéarique traité par 3 molécules de pentaérythrite donne ainsi environ 68 % de monoester et, traité par 9 molécules, il en donne 82 %.

La théorie de la distribution au hasard peut fournir une explication de cette difficulté.

Supposons que nous fassions réagir un acide gras, ou un triglycéride sur un excès de glycérol, et que le milieu réactionnel reste homogène. A l'équilibre nous aurons un mélange de glycérol et des divers glycérides. Désignant par A un hydroxyle libre et par B un hydroxyle estérifié par l'acide gras, nous dirons que nous avons un équilibre entre :

AAA (glycérol libre) ; AAB (monoglycéride), ABB (diglycéride) et BBB (triglycéride).

Les deux corps AAB et ABB peuvent exister sous deux formes chacun (α et β mono et diglycérides). En fait, il ne peut exister à chaud que les isomères α , seuls stables, et cela n'intervient pas dans le calcul.

Supposons qu'il y ait en tout, à l'équilibre, NA hydroxyles libres et NB hydroxyles estérifiés; le nombre total d'hydroxyles sera $NA + NB = N$.

Le nombre total de molécules de glycérol que l'on peut former avec les hydroxyles libres sera égal au nombre de combinaisons de NA objets 3 à 3, soit C^3_{NA} . Le nombre total de molécules de glycérol et d'esters plus ou moins complets du glycérol que l'on peut former sera : $C^3_{NA} + NB = C^3_N$.

Si l'on prend une molécule au hasard dans le mélange en équilibre, la probabilité pour que ce soit une molécule de glycérol

sera égale à :

$$\frac{C^3_{NA}}{C^3_N} = \frac{NA!}{3!(NA-3)!} \times \frac{N!(N-3)!}{N!} = \left(\frac{NA}{N}\right)^3$$

puisque les nombres NA et N sont extrêmement grands.

Si la loi de distribution au hasard s'applique, cette probabilité sera précisément la concentration moléculaire du glycérol à l'équilibre [AAA].

Le nombre total de molécules de glycérides plus ou moins complets que l'on peut former étant : C^3_{NA} , $C^1_{NA} C^2_{NB}$ et C^3_{NB} ou plutôt :

$$C^3_{NA}, C^1_{NA} C^2_{N-NA}, \text{ et } C^3_{N-NA}, \text{ on peut calculer la}$$

proportion moléculaire théorique, à l'équilibre, des glycérides plus ou moins complets; on trouve de même :

pour les monoglycérides : $3 \left(\frac{NA}{N}\right)^2 \left(1 - \frac{NA}{N}\right) = [AAB]$

pour les diglycérides : $3 \frac{NA}{N} \left(1 - \frac{NA}{N}\right)^2 = [ABB]$

pour les triglycérides : $\left(1 - \frac{NA}{N}\right)^3 = [BBB]$

FEUGE et BAILEY (9) ont d'ailleurs donné un tableau dans lequel on a, par lecture directe, les valeurs théoriques des concentrations [AAA], [AAB], [ABB] et [BBB] à l'équilibre pour chaque valeur de $\frac{NA}{N}$

Nous pouvons maintenant choisir un acide gras, et calculer

la composition théorique du mélange d'esters que donnera son estérification par des excès connus de glycérol. Connaissant le poids moléculaire des esters formés, nous pourrions également calculer leurs indices d'hydroxyle, et la proportion pondérale de monoglycérides qu'ils renferment.

Cela nous donne le tableau ci-dessous :

Tableau 16. — Estérification des acides gras par le glycérol. — Composition théorique des esters obtenus, dans l'hypothèse de la distribution au hasard.

Acide estérifié	Molécules de glycérol par molécule d'acide	Indice d'hydroxyle des esters prévu	Proportion de monoglycérides prévue en poids
Ac. laurique	1	252	49 %
»	1,33	291	61 %
»	2,66	348	79 %
»	6,66	386	92 %
Ac. stéarique	1	188	48,1 %
»	1,33	219	60 %
»	2,66	263	78,5 %
»	6.66	294	91,7 %

Les proportions d'acides gras et de glycérol indiqués sur ce tableau n'ont pas été choisies au hasard : elles correspondent à 3, 4, 8 et 20 groupes OH alcooliques pour chaque carboxyle à estérifier.

Le graphique joint (fig. 6) montre qu'à partir de 75 % de monoester environ, la teneur pondérale en monoglycérides n'augmente plus que fort lentement, fait expérimental que BAILEY cite sans l'expliquer dans son ouvrage classique.

Si nous nous reportons maintenant aux résultats effectivement obtenus dans nos estérifications en milieu homogène, nous constatons que nous obtenons, avec l'acide laurique traité par 4/3, 8/3 et 6 molécules de glycérol, les indices d'hydroxyle suivants:

291 — 320 — 358

au lieu de : 291 — 348 — 386, valeurs calculées.

Avec l'acide stéarique traité par 8/3 et 20/3 molécules de glycérol nous obtenons $\text{IOH} = 224$ et 240

au lieu de : 263 et 294, valeurs calculées, soit des teneurs maxima de : 82 % en monolaurine et 68 % en monostéarine.

Ainsi, même avec l'acide laurique, on n'arrive pas à obtenir tout à fait autant de monoglycéride que ne le fait espérer la théorie de distribution au hasard. Avec l'acide stéarique, on en a nettement moins.

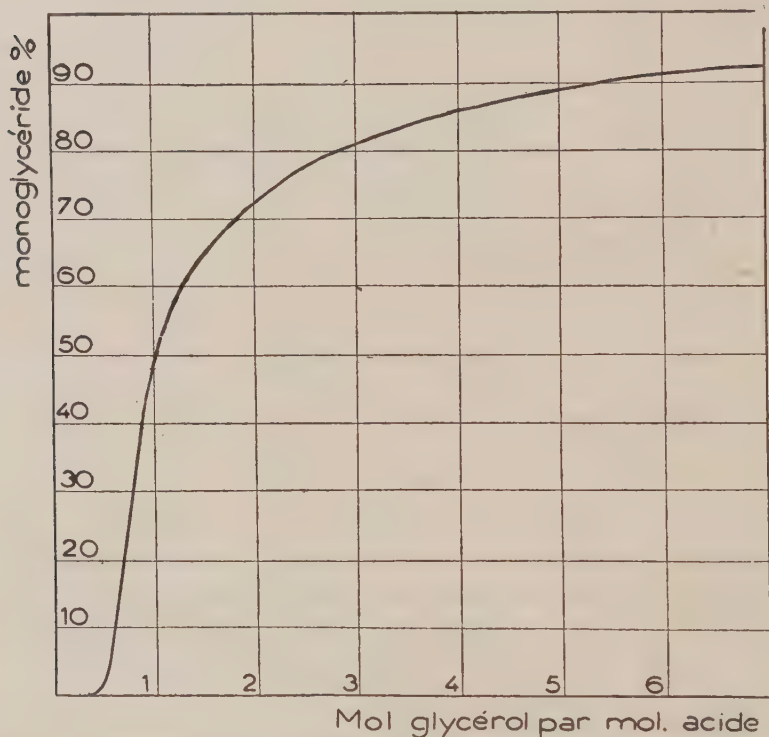


Fig. 6. — Estérification de l'acide laurique par le glycérol. Prévisions de la théorie de distribution au hasard.

Ces discordances peuvent s'expliquer en remarquant que, pour rester en milieu homogène avec un si fort excès de glycérol, il nous a fallu, dans le cas de l'acide stéarique, forcer la température (270° - 275°) et la dose de carbonate alcalin (2,5 % de CO_3K_2 , comptée sur le poids d'acide stéarique). Dans de telles conditions, il se fait vraisemblablement des esters de polyglycérol, avec disparition d'une certaine partie des hydroxyles libres du mélange d'esters.

Ceci serait en accord avec les observations de FEUGE et BAILEY (9) sur la transestérification, par le glycérol et en présence d'alcalis, d'une huile de coton hydrogénée : un tel corps gras est riche en glycérides stéariques, or il fournit à l'analyse moins de monoglycérides que le principe de distribution au hasard ne le ferait prévoir.

Ajoutons d'ailleurs que le principe de la distribution au hasard ne devrait pas seul entrer en jeu, lorsque l'on veut calculer la composition à l'équilibre du mélange d'esters : il faudrait voir aussi ce que peut donner la *loi d'action de masse*.

Nous reportant à la page 36, nous voyons que si les concentrations moléculaires en glycérol, mono, di et triglycérides sont désignées par G, M, D et T, nous devons avoir :

$$\begin{array}{ccc} \text{MD} & & \text{M}^2 \\ - = & K_1 \text{ (1)} & \text{et} & - = K_2 \text{ (2)} \\ \text{GT} & & \text{GD} \end{array}$$

Remplaçant des concentrations par les valeurs trouvées page 74 pour [AAA], [AAB], [ABB] et [BBB], qui sont évidemment la même chose que G, M, D et T, nous obtenons :

$$\begin{array}{ccc} \text{MD} & & [\text{M}]^2 \\ - = & 9 \text{ (1')} & \text{et} & - = 3 \text{ (2')} \\ \text{GT} & & \text{GD} \end{array}$$

Supposons que nous ayons en présence 1 radical acide gras et x radicaux glycéryle (soit 3 x hydroxyles).

Nous aurons forcément :

$$(3) \quad \text{M} + 2 \text{ D} + 3 \text{ T} = 1 \text{ (nombre de radicaux acyles),}$$

$$(4) \quad 3 \text{ G} + 2 \text{ M} + \text{D} = 3 \text{ x} - 1 \text{ (nombre de OH restés libres).}$$

Les quatre relations (1), (2), (3), (4) permettent de calculer M, D, T et G. Si on fait $K_2 = 3$ et $K_1 = 9$ on retombe évidemment sur les valeurs déjà calculées par la loi de distribution au hasard : il suffit, partant de 1' et de 2', d'exprimer G et T en fonction de M et D, puis de substituer dans (3) et (4) les valeurs ainsi trouvées.

Supposons que la loi de distribution au hasard ne s'applique plus. On aura $K_2 \neq 3$ et $K_1 \neq 9$. Il serait intéressant de voir ce que deviennent M, D, T et G lorsque K_1 et K_2 varient. En reprenant les calculs ci-dessus, on arrive à des expressions compliquées ne permettant pas de voir commodément les variations possibles de la composition du mélange d'esters.

Nous allons reprendre les calculs sur le cas plus simple des esters du glycol.

Considérons l'équation :

1 mol. diester de glycol + 1 mol. glycol $\rightleftharpoons$ 2 mol. monoester.

A l'état initial, nous mettons en présence 1 molécule gramme de diester et n de glycol ; à l'équilibre, il s'est formé 2 x molécules de monoester, il reste (1-x) molécule de diester et n-x de glycol, dans un volume V qui n'intervient pas dans les calculs :

$$\text{On a : } \frac{[\text{monoester}]^2}{[\text{diester}] [\text{glycol}]} = K$$

$$\text{ou } \frac{4 x^2}{(1-x) (n-x)} = K$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{-K (n + 1) + \sqrt{K^2 (n-1)^2 + 16 K n}}{8-2K}$$

la valeur positive de x convenant seule

et la proportion moléculaire de monoester de glycol :

$$P_{AB} = \frac{2x}{1+n} = \frac{-K (n + 1) + \sqrt{K^2 (n-1)^2 + 16 K n}}{(4-K) (1+n)}$$

Cherchons maintenant à exprimer P_{AB} dans l'hypothèse de la distribution au hasard. Supposons que le mélange en équilibre contienne N hydroxyles, dont N_A sont restés libres.

La proportion moléculaire de glycol non estérifié sera :

$$P_{AA} = \frac{C^2 N_A}{C^2 N} = \left(\frac{N_A}{N} \right)^2$$

Celle du diester :

$$P_{BB} = \frac{C^2 N - N_A}{C^2 N} = \left(\frac{1 - \frac{N_A}{N}}{N} \right)^2$$

$$\text{et celle du monoester : } P_{AB} = 2 \left(\frac{1 - \frac{N_A}{N}}{N} \right) \times \frac{N_A}{N}$$

Or, nous avons : $N = 2 + 2n$; $N_A = 2n$ si nous avons traité 1 molécule de diester de glycol par n molécules de diol.

La proportion moléculaire du monoester sera à l'équilibre :

$$P_{AB} = \frac{2n}{(1+n)^2}$$

Cette expression est différente de celle que donne la loi d'action de masse, et bien plus simple. Mais il est essentiel de remarquer que, si l'on pose $K = 4$ dans l'équation d'équilibre, on arrive à l'égalité :

$$x = \frac{n}{1 + n}, \text{ les termes en } x^2 \text{ disparaissant, et on obtient :}$$

$$PAB = \frac{2n}{(1 + n)^2}, \text{ comme dans la théorie de distribution au hasard.}$$

Fixons nous $n = 1$. Nous avons $PAB = \frac{1}{2}$.

Faisons maintenant varier K en conservant $n = 1$. Nous obtiendrons le tableau et le graphique ci-joints (fig. 7) :

Tableau 17. — Concentration moléculaire PAB du monoester de glycol lorsque K varie.

K	PAB
0	0
1	0,333
2	0,414
3	0,464
4	0,500
5	0,528
6	0,550
10	0,612

Nous voyons que de fortes variations de K , de part, et d'autre, de la valeur $K = 4$ prévue par la loi de distribution au hasard, n'entraînent que des écarts beaucoup plus faibles dans la composition du mélange supposé homogène.

Or K ne peut varier que très peu selon toute probabilité, puisqu'il est certain que les phénomènes énergétiques mis en jeu sont très faibles (1) ; on ne saurait dès lors, semble-t-il, invoquer la loi d'action de masse pour expliquer des écarts entre les prévisions de la loi de distribution au hasard et les résultats expérimentaux.

Il devrait en être de même pour l'équilibre entre les glycérides et le glycérol.

2° Estérification de la pentaérythrite.

(*) Si l'on considérait la chaleur d'estérification d'un acide organique comme un infiniment petit du 1^{er} ordre, les chaleurs de transestérification seraient des infiniment petits de 2^{me} ordre.

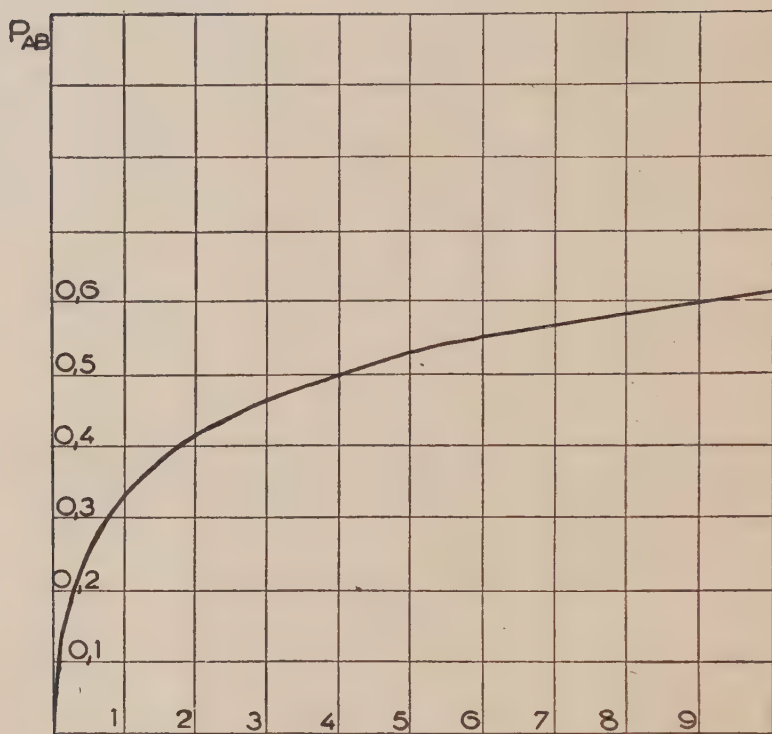


Fig. 7. — Variations de P_{AB} en fonction de la constante d'équilibre K .

Supposons maintenant que nous estérifions un acide gras par la pentaérythrite en excès, et que le milieu reste homogène (ce qui, nous le savons, n'est vrai que pour de faibles excès de polyalcool).

Soient encore A les hydroxyles libres, B les hydroxyles estérifiés. La pentaérythrite et ses esters seront représentés par A_4 , A_3B , A_2B_2 , AB_3 , B_4 .

Supposons qu'il y ait en tout N hydroxyles, dont N_A libres, répartis au hasard.

Le raisonnement fait pour les glycérides partiels se généralise immédiatement et nous donne à l'équilibre :

Proportion moléculaire de la pentaérythrite libre : $P_{A_4} = \left(\frac{N_A}{N}\right)^4$

Proportion moléculaire des esters : $P_{A_3B} = 4\left(\frac{N_A}{N}\right)^3 \left(1 - \frac{N_A}{N}\right)$

$$P_{A_2B_2} = 6\left(\frac{N_A}{N}\right)^2 \left(1 - \frac{N_A}{N}\right)^2$$

$$PAB_3 = 4 \left(\frac{NA}{N} \right) \left(1 - \frac{NA}{N} \right)^2$$

$$PB_4 = \left(1 - \frac{NA}{N} \right)^4$$

Appliquons ce résultat ; supposons que nous estérifions une molécule d'acide gras par deux molécules de pentaérythrite. A l'équilibre, il y aura un groupement OH estérifié sur huit ; d'où

$$\frac{NA}{N} = \frac{7}{8} = 0,875$$

On en déduit :

PA_4	=	0,586
PA_3B	=	0,335
PA_2B_2	=	0,072
PAB_3	=	0,007
PB_4	=	0,0002

Connaissant le poids moléculaire de chaque ester, nous pourrions calculer la composition pondérale du mélange.

Nous trouvons : 106,5 g. de monolaurate,
 36,0 g. de dilaurate,
 4,7 g. de trilaurate,
 0,2 g. de tétralaurate,

à côté de 79,7 g. de polyalcool non estérifié.

Le mélange d'esters obtenus contiendra en poids 72 % de monolaurate. Son indice d'hydroxyle sera de 442.

Nous pouvons recommencer les calculs avec diverses proportions de pentaérythrite et un autre acide gras, l'acide stéarique, par exemple. Nous obtiendrons le tableau suivant :

Tableau 18. — Estérification de la pentaérythrite par les acides gras. — Composition théorique du mélange d'esters.

Molécules de pentaérythrite par molécule d'acide	Estérification de l'acide laurique		Estérification de l'acide stéarique	
	Monoester % dans la fraction esters	Indice d'hydroxyle des esters	Monoester % dans la fraction esters	Indice d'hydroxyle des esters
0,25	0	0	0	0
0,33	2,2	81	2,0	59
0,50	16,2	199	15,2	148
0,625	26,8	257	25,5	194
0,75	35,7	299	34,2	227
1	48,8	353	47,2	271
2	72,2	442	71,0	344
4	85,9	483	85,4	380

Ce tableau permet de tracer le graphique de la figure 8.

Nous voyons que les mélanges d'esters lauriques et stéariques dont la composition *moléculaire* est la même ne contiennent pas exactement les mêmes proportions *pondérales* de monoesters ; mais cette différence, due à l'écart entre le poids moléculaire de ces deux acides, reste très faible. Elle est nettement inférieure aux écarts relevés dans l'estérification des acides laurique et stéarique par un même excès de pentaérythrite, écarts qui sont dus à la différence de solubilité du polyalcool.

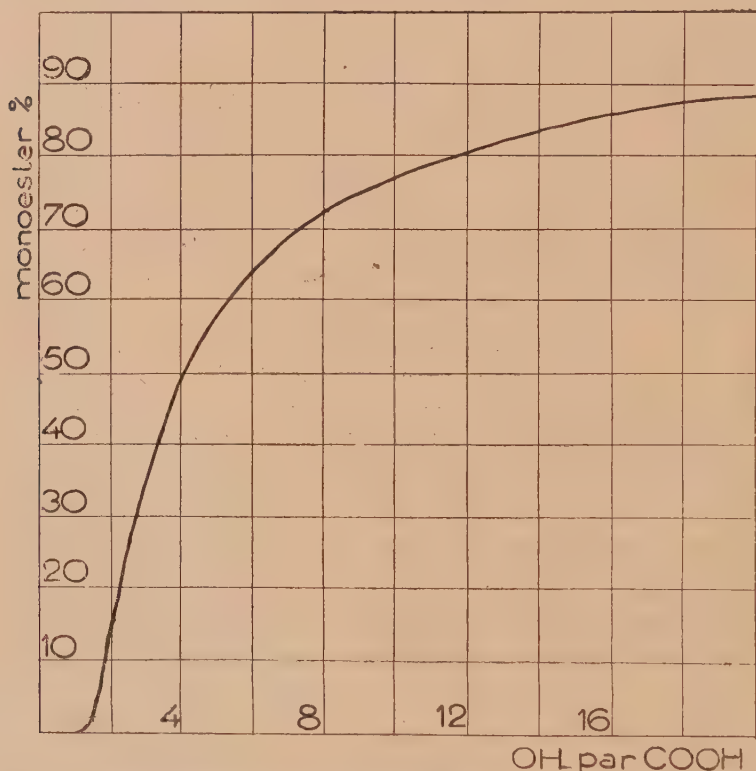


Fig. 8. — Estérification de l'acide laurique par la pentaérythrite. Prévisions de la théorie de distribution au hasard.

En fait, à 265°, la solubilité de la pentaérythrite dans ses esters lauriques est au maximum d'environ une molécule-gramme de polyalcool par molécule-gramme d'acide. Ceci correspond à quatre OH par COOH et, d'après la figure 8, ne permettrait d'obtenir qu'un mélange contenant un peu moins de 50 % de monoester. Nous avons vu qu'il n'est pas pratique d'opérer à une température si élevée, à cause des pertes, et qu'il ne faut pas dépasser 220°-230°. Dans ces conditions, on obtiendra forcée-

ment (avec un barbotage faible de gaz carbonique pour agiter la masse), des résultats inférieurs à ceux que fait prévoir la théorie de distribution au hasard : par exemple, des esters dont $\text{Ioh} = 400$ au lieu de 442 valeur calculée, si l'on emploie deux molécules de pentaérythrite par molécule d'acide gras.

D'autre part, pour de faibles concentrations en pentaérythrite dissoute, la pente de la courbe donnant la proportion de monoesters en fonction de la quantité de polyalcool est grande. Si donc l'on traite un acide gras par un excès de pentaérythrite, par exemple à 150° où la solubilité est très faible, les résultats obtenus seront extrêmement sensibles à l'agitation (dont l'effet est analogue à celui d'une augmentation de concentration), fait facile à observer expérimentalement.

Pratiquement, il est difficile d'employer plus de deux molécules de pentaérythrite par molécule d'acide gras ; il se formerait un magma épais, difficile à remuer et donnant au refroidissement une masse compacte dont l'épuisement par les solvants est fort laborieux. Il n'y a guère d'intérêt à mener l'estérification dans le phénol : même dans ce cas, nous n'avons pas obtenu le rendement espéré en monoesters, comme le montre le graphique de la fig. 9. Nous avons déjà attribué ce fait aux phénomènes de transestérification qui se produisent pendant l'entraînement du phénol.

Finalement, le mode opératoire suivant nous a paru le plus avantageux pour la préparation des monoesters gras de pentaérythrite : une molécule d'acide gras est traitée à 230° par deux molécules de polyalcool, sous un courant de CO_2 qui agite le milieu, et pendant quatre heures. On refroidit, épuise les esters au tétrachlorure, et distille complètement le solvant.

Les mélanges obtenus ont les indices d'hydroxyle ci-après :

Esters lauriques : $\text{Ioh} = 400$ (55 à 60 % de monolaurate).

Esters myristiques : $\text{Ioh} = 350$ (50 % env. de monomyristate).

Esters palmitiques : $\text{Ioh} = 300$ (45 % env. de monopalmitate).

Esters stéariques : $\text{Ioh} = 260$ (moins de 40 % de monostéarate).

L'acide oléique donne à peu près les mêmes teneurs que l'acide palmitique en monoesters.

L'acidité restante des mélanges obtenus est de l'ordre de 0,5 à 1 %.

Les valeurs ainsi données pour l'indice d'hydroxyle ne sont qu'approchées ; elles dépendent sensiblement de l'agitation. Il est difficile de mieux faire, car la pentaérythrite tend, soit à se sublimer si on force le courant gazeux, soit à se déposer sous forme de croûtes à la partie supérieure du ballon, si l'on emploie un agitateur mécanique. Tout cela est une question d'appareillage qu'il serait plus facile de résoudre à l'échelle industrielle que sur les essais en petit réalisés au laboratoire.

Nous avons pu isoler certains monoesters de la pentaérythrite à partir des mélanges obtenus.

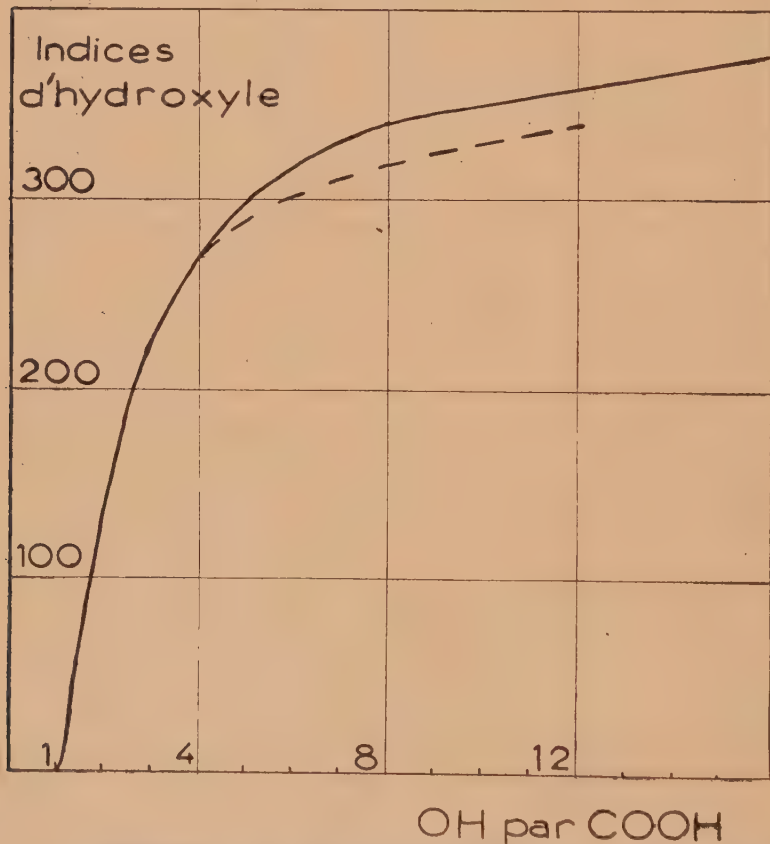


Fig. 9. — Estérification de l'acide stéarique par la pentaérythrite. — Trait plein : prévisions de la théorie de distribution au hasard. — Trait interrompu : résultats obtenus dans le phénol.

3° Isolement des monoesters de pentaérythrite :

Ayant obtenu des mélanges assez riches en monoesters de la pentaérythrite, il s'agissait d'isoler ces derniers corps.

Deux procédés s'offrent : une distillation fractionnée sous vide, ou des cristallisations fractionnées.

D'après la littérature, le premier moyen a été utilisé pour les monoesters du glycol et les monoglycérides :

Le monolaurate de glycol passe à 178°-179° sous 11 mm et le monostéarate à 189°-191° sous 3 mm (22) ; le monolaurate de glycérol à 186° sous 1 mm ; le monostéarate de glycérol à 190°-200° sous 0,2 mm (16).

On peut dès lors prévoir que la distillation des monoesters de pentaérythrite sera difficile, même sous un vide poussé. Elle exigerait des températures élevées qui permettraient au produit d'évoluer, avec libération de pentaérythrite et formation d'esters plus complets. Cela se fait d'ailleurs déjà dans le cas des monoglycérides : d'après les données mêmes des auteurs cités (16), 40 gr de monostéarine pure ($F = 80^{\circ}5$) distillés dans un ballon de pyrex sous 0,2 mm donnent :

17 g 0	passant de 100 à 191°,	$F = 74^{\circ}$
10 g 0	» 191 à 200°,	$F = 74^{\circ}$
3 g 8	» 200 à 225°,	$F = 67^{\circ}$
7 g 0	de résidu	$F = 67^{\circ}$

Nous nous sommes donc rabattus sur des cristallisations fractionnées.

Les solvants utilisables ne sont pas nombreux : avec le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure, les esters partiels de la pentaérythrite précipitent sous forme de gelées ; avec l'éther de pétrole 60°-80°, les esters cristallisent mieux ; les précipités ne sont pas filtrables, mais on arrive à les centrifuger.

On peut également dissoudre les esters partiels dans l'éthanol à 95° et rajouter progressivement de l'eau ; les esters les moins hydroxylés précipitent d'abord, mais la séparation laisse à désirer.

Le solvant qui donne les meilleurs résultats est l'oxyde d'éthyle ; voici quelques exemples de cristallisations :

1°) 6 g. de monolaurate à 80 % environ de pureté sont recristallisés dans un mélange de 150 cm³ d'éther de pétrole et 60 cm³ d'oxyde d'éthyle à 15°. Le résidu est encore cristallisé dans 30 cm³ d'oxyde d'éthyle à 15°.

Rendement : 2 g. de produit, IOH correspondant à la valeur théorique (calculé 528, trouvé 530).

2°) 5 g. de monomyristate à 80 % environ de pureté sont traités par 50 cm³ d'éther de pétrole et 50 de benzène ; la solution est cristallisée à 15°.

Il reste 3 g. que l'on retraite par 75 cm³ d'oxyde d'éthyle bouillant et laisse cristalliser à 15°. On a 1,7 g. de produit ; indice d'hydroxyle trouvé 475 ; calculé 485.

3°) 5 gr de monopalmite à 75 % environ de pureté sont traités par 120 cm³ d'oxyde d'éthyle bouillant. La dissolution n'est pas totale. La solution refroidie à 15° abandonne 2,5 g. de cristaux qu'il faut encore recristalliser dans 60 cm³ d'oxyde d'éthyle ; il en reste alors 1,8 g.

Nous n'avons pu par cristallisation purifier complètement le monostéarate de pentaérythrite ; les stéarates moins hydroxylés sont déjà très peu solubles dans la plupart des solvants organiques.

Ces essais de cristallisation ont été faits sur les petites quantités de mélanges relativement riches en monoesters que fournit l'estérification dans le phénol. Ayant essayé de fractionner d'une façon analogue les mélanges contenant moins de monoesters que fournit l'estérification sans solvant, nous avons rencontré de grandes difficultés dès que la proportion de monoesters tombe à 60 % par exemple : la séparation se fait difficilement et les esters les moins solubles cristallisent sous forme feutrée, ce qui oblige à employer la centrifugation au lieu de l'essorage :

1°) 20 g. de palmitate de pentaérythrite à 55 % environ de monoester, obtenus à partir de 50 g. de produit d'estérification, sont traités par 275 cm³ d'oxyde d'éthyle bouillant (à reflux) ; refroidis à 18°. Il ne se sépare presque rien. Par séjour à 0°, il se fait un abondant dépôt que l'on centrifuge et sèche sous vide : il pèse 14 g.

On retraite ce précipité par 150 cm³ d'oxyde d'éthyle et le fait cristalliser à 18°, puis centrifuge.

Produit insoluble : 2,5 g. à 70 % de monoester environ.

La solution est traitée par 80 cm³ d'éther de pétrole (60°-80°) et refroidie à 15°. Centrifugé le volumineux dépôt : on a 6 g. d'esters à 70 % de monoester.

Les deux récoltes sont réunies et recristallisées trois fois dans l'oxyde d'éthyle ; on a environ 3 g. de produit à 98-99 % de pureté.

2°) 30 g. de laurate de pentaérythrite à environ 55 % de

monoester (obtenus dans une estérification à 230° sans solvant) sont repris par 100 cm^3 d'oxyde d'éthyle tiède et précipités par 100 cm^3 d'éther de pétrole $60^{\circ}\text{--}80^{\circ}$. On maintient à 18° et centrifuge. On isole 7,2 g. de paillettes à 88 % de monoester, que l'on recristallise deux fois dans 40 cm^3 d'oxyde d'éthyle à 12° . Il reste 3,5 g. de monoester à peu près pur.

3°) 11 g. d'esters palmitiques de la pentaérythrite, dont l'indice d'hydroxyle est de 220 (valeurs calculées : 448 pour le monoester et 183 pour le diester) sont dissous dans 250 cm^3 d'éthanol à 96 % bouillant ; on ramène à 15° , laisse 24 heures et centrifuge. Le culot gélatineux est séché sous vide ; il pèse 6,7 g. ; on le retraite de la même façon par 200 cm^3 d'éthanol.

Il reste insoluble 3,2 g. d'esters peu hydroxylés.

Les solutions réunies sont précipitées par 75 g. d'eau, centrifugées. On isole 4,7 g. d'esters ($\text{IOH} = 213$).

La nouvelle solution est refroidie à 0° et centrifugée rapidement. On obtient 0,9 g. dont $\text{IOH} = 280$. En ajoutant 100 cm^3 d'eau à la solution centrifugée, on isole encore 1,2 g. d'esters dont $\text{IOH} = 353$.

En résumé, ces cristallisations sont très laborieuses, et d'un rendement très faible. Ceci montre qu'il n'était pas inutile d'essayer systématiquement d'obtenir des mélanges d'estérification aussi riches que possible en monoesters.

Nous avons constaté, par ailleurs, que la présence de quantités même faibles d'esters de la dipentaérythrite (due à l'emploi d'une pentaérythrite impure) rendait les séparations extrêmement pénibles, en empêchant les esters de bien cristalliser.

Les monoesters ainsi obtenus sont blancs et finement cristallisés. Chauffés au bloc Maquenne, ils présentent un point d'affaissement brusque, puis un point de fusion complète brusque :

Le monolaurate, à 55° et 75° ;

Le monomyristate, à 65° et 89° ;

Le monopalmitate, à 59° et 95° .

Le monostéarate, pas plus que le mono-oléate, n'ont pu être obtenus suffisamment purs.

On peut observer, au refroidissement, les mêmes transformations qui correspondent d'ailleurs à des modifications dans l'aspect cristallin, observables au microscope. Ne disposant pas d'une platine chauffante, nous n'avons pu pousser cette étude

plus loin ; on sait d'ailleurs que les α monoglycérides par exemple existent sous quatre formes cristallines, étudiées aux rayons X par DAUBERT et ses collaborateurs.

Nous n'avons pu faire une étude analogue sur les formes cristallines des monoesters de la pentaérythrite : des essais aimablement exécutés par M. MICHAUD, au Centre de Recherches Scientifiques, Industrielles et Maritimes de Marseille, n'ont donné avec la raie $K\alpha$ du cuivre que les raies dues aux traces d'acide libre. Il est probable que les monoesters contiennent encore un peu d'esters de polypentaérythrite, très difficiles à éliminer, qui les empêchent de s'orienter convenablement sur leurs supports, et de fournir les stratifications régulières qui diffractent les rayons X.

APPENDICE

Application de la théorie de distribution au hasard à l'estérification de certains hexaalcools

Il est possible théoriquement d'étendre la règle de distribution au hasard à l'estérification partielle de polyalcools plus compliqués que la pentaérythrite. En particulier, il semble intéressant d'essayer de l'appliquer à la synthèse des esters partiels du dipentaérythritol et du mannitol (ou du sorbitol), hexaalcools industriellement importants.

Le raisonnement est analogue. Supposons que l'acide gras soit estérifié par un excès d'hexa-alcool et que le milieu reste homogène. A l'équilibre, il y a en présence N hydroxyles dont N_A sont restés libres et $N - N_A$ sont estérifiés. Le nombre total de molécules de polyol et d'esters existant à un moment donné

est $\frac{N}{6}$, mais le nombre total de molécules que l'on peut former

en combinant 6 à 6 les hydroxyles libres ou non est : $\frac{6}{N} C_N^6$

Le nombre total de molécules d'hexaalcools que l'on peut former en associant 6 à 6 les hydroxyles libres sera : $C_{N_A}^6$

Si nous prenons une molécule au hasard dans le mélange en

équilibre, $\frac{C_{N_A}^6}{C_N^6}$ représentera la probabilité pour qu'il s'agisse

d'une molécule d'hexaalcool, si la loi de distribution au hasard

est vérifiée, autrement dit la concentration moléculaire à l'équilibre de l'hexaalcool dans le mélange d'estérification. N_A et

N étant très grands, on aura :
$$\frac{C_{N_A}^6}{C_N^6} = \left(\frac{N_A}{N} \right)$$

Les proportions moléculaires des divers esters de plus en plus complets seront de même :

$$\begin{aligned} & 6 \left(\frac{N_A}{N} \right)^5 \left(1 - \frac{N_A}{N} \right) , \quad 15 \left(\frac{N_A}{N} \right)^4 \left(1 - \frac{N_A}{N} \right)^2 \\ & 20 \left(\frac{N_A}{N} \right)^3 \left(1 - \frac{N_A}{N} \right)^3 , \quad 15 \left(\frac{N_A}{N} \right)^2 \left(1 - \frac{N_A}{N} \right)^4 \\ & 6 \left(\frac{N_A}{N} \right) \left(1 - \frac{N_A}{N} \right)^5 \quad \text{et enfin} \quad \left(1 - \frac{N_A}{N} \right)^6 \quad \text{pour l'hexaester.} \end{aligned}$$

N_A

Ces formules permettent, quand on se fixe $\frac{N_A}{N}$, de calculer

la composition moléculaire, puis la composition pondérale à l'équilibre du mélange estérifié. Il sera plus rationnel d'exprimer les résultats en ne tenant compte que des esters obtenus, autrement dit en supposant que l'on a séparé les esters obtenus de l'excès de polyalcool (c'est d'ailleurs ce que l'on fait en pratique). On arrive ainsi aux tableaux suivants :

Tableau 19. — Estérification des acides gras par le mannitol (ou le Sorbitol) en excès.

Molécules d'hexaalcool par molécule d'acide gras	Nombre de OH par COOH	Indices d'hydroxyle calculés		Proportion pondérale de Monoester calculée	
		Esters lauriques	Esters stéariques	laurique	stéarique
0,333	2	223	166	4,8 %	4,3 %
0,5	3	375	279	18,4 %	16,8 %
1	6	548	430	47,0 %	45,8 %
1,333	8	605	479	59,1 %	57,5 %
2	12	659	525	71,4 %	70,0 %

Tableau 20. — Estérification des acides gras par le dipentaérythritol en excès.

Molécules d'hexaalcool par molécule d'acide gras	Nombre de OH par COOH	Indices d'hydroxyle calculés		Proportion pondérale de Monoester calculée	
		Esters lauriques	Esters stéariques	laurique	stéarique
0,333	2	204	155	5,1 %	3,9 %
0,5	3	326	255	19,3 %	17,9 %
1	6	475	382	49,2 %	47,2 %
1,333	8	518	422	60,7 %	59,0 %
2	12	559	460	72,6 %	71,2 %

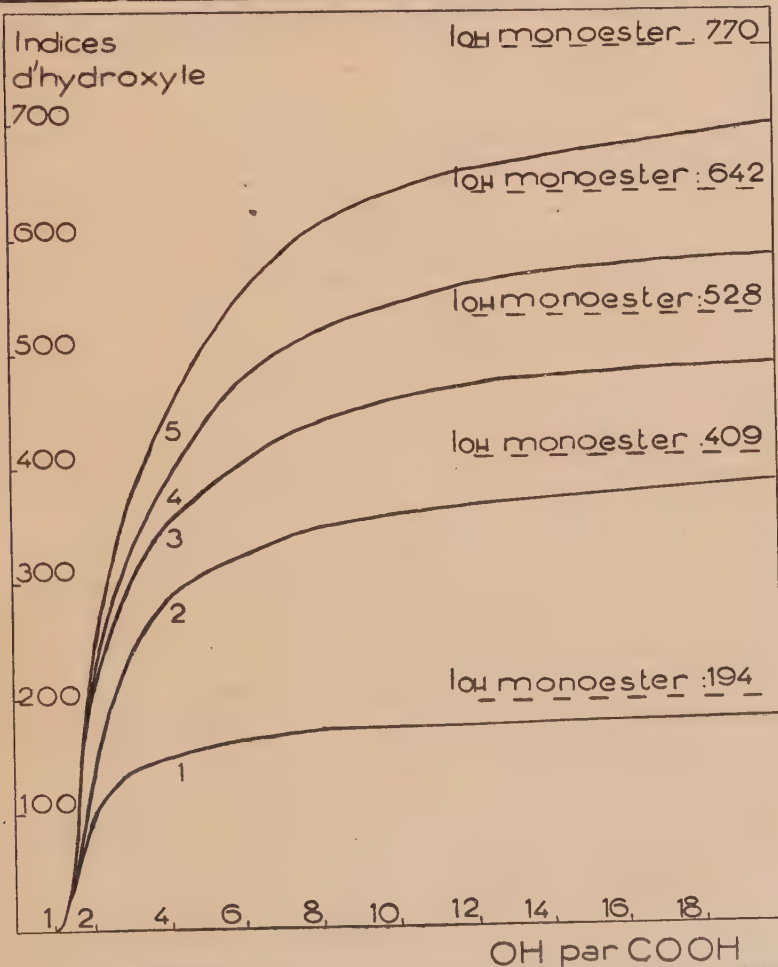


Fig. 10. — Estérification de l'acide laurique par divers polyalcools. Prévisions de la théorie de distribution au hasard. — 1 : diglycol — 2 : glycérol — 3 : pentaérythrite — 4 : dipentaérythrite — 5 : mannitol.

On voit qu'il faut de très grand excès de polyalcool pour obtenir des mélanges riches en monoesters. Les nombres relatifs à l'estérification de l'acide laurique permettent de tracer les courbes 4 et 5 de la figure 10.

En fait, ce qui importe pour beaucoup d'applications ce n'est pas tant la préparation du monoester pur d'un certain acide gras, *que celle d'un mélange d'estérification dont l'indice d'hydroxyle soit aussi élevé que possible*. En effet, les propriétés émulsionnantes du produit obtenu doivent dépendre directement du nombre de groupements lyophiles OH qu'il renferme par unité de poids.

Considérons le graphique de la figure 10. Il a été obtenu en rassemblant les résultats des divers calculs faits dans l'hypothèse de la distribution au hasard ; et il nous donne les indices d'hydroxyles théoriques des mélanges d'esters obtenus lorsque l'on traite l'acide laurique par des quantités croissantes de divers polyalcools. Pour rendre les résultats comparables, nous avons porté en abscisses, non pas le nombre de molécules de polyalcool, mais le nombre de groupements OH employé pour chaque molécule d'acide. Pour chaque polyalcool, l'indice d'hydroxyle des esters tend asymptotiquement vers celui du monoester pur.

Le faisceau de courbes fait penser, à première vue, que pour un excès fixé de groupements OH, on devrait avoir intérêt à employer des polyalcools aussi multivalents que possible.

Cette conclusion, bien entendu, est purement théorique : il faut tenir compte en pratique de l'influence limitatrice de l'incomplète solubilité du polyalcool dans ses esters gras.

Estérifions un acide gras (par exemple, l'acide laurique) par un excès de divers polyalcools :

1°) Nous supposons d'abord que, dans tous les cas, chaque molécule d'acide gras soit en présence de 8 hydroxyles estérifiables : par exemple, nous traitons une molécule-gramme d'acide laurique par 4 molécules de diglycol ; nous aurons à 240° une seule phase homogène, et l'indice d'hydroxyle du mélange expérimentalement obtenu correspond à la valeur prévue : on obtient 87 % de monoester à la fin de l'estérification.

Avec tous les autres polyalcools examinés, on obtient deux phases séparées.

2°) Réduisons de moitié le nombre de groupes hydroxyles.

Cette fois, avec le glycérol et l'acide laurique, nous aurons

une seule phase à 265° , et l'indice d'hydroxyle des esters obtenus correspondra à la valeur calculée : 291 (soit 59 % de monoglycéride).

Si nous remplaçons le glycérol par les quantités correspondantes de pentaérythrite ou de dipentaérythrite, nous n'arriverons pas (ou presque) à obtenir une seule phase à 265° . L'indice d'hydroxyle des mélanges obtenus, en l'absence de toute agitation, sera inférieur à ce que fait prévoir la distribution au hasard.

Avec la pentaérythrite : IOH calculé : 353 ; observé : 336.

Avec la dipentaérythrite : IOH calculé : 400 ; observé : 130.

Nous n'avons pu nous procurer de mannitol ni de sorbitol. Il est probable que ces corps sont encore moins solubles dans leurs esters gras que la dipentaérythrite dans les siens, et que l'indice d'hydroxyle est abaissé en conséquence.

Un brevet américain assez récent (24) sur la préparation des esters partiels du mannitol déclare que l'acide stéarique estérifié à 250° et avec agitation par la quantité, équimoléculaire de mannitol, fournit un mélange d'esters dont IOH = 301, c'est-à-dire bien inférieur à la valeur (430) que fait prévoir la théorie de distribution au hasard.

3°) L'expérience montre que si l'on traite un acide gras par plus de polyalcool qu'il ne peut s'en dissoudre, l'action d'une agitation suffisante sur le mélange équivaut à un accroissement de la concentration du polyalcool dans la phase grasse. On pourra dès lors obtenir des indices d'hydroxyle qui se rapprocheront plus ou moins des valeurs calculées dans l'hypothèse d'un mélange homogène obéissant à la loi de distribution au hasard. Nous pourrions dire que *cette loi est une loi limite, fixant le rendement maximum en monoester que l'on peut espérer pour un excès donné de polyalcool.*

Reprenons les résultats numériques publiés pages 44 et 51. Dans toutes ces expériences il y a eu une agitation modérée ; tous les acides gras étaient traités par le même excès de groupes OH (8 OH pour chaque COOH) et l'on observait deux phases distinctes. Nous pouvons maintenant comparer les indices d'hydroxyles obtenus à ceux que l'on prévoit théoriquement, nous obtenons le tableau 21 :

Tableau 21. — Estérification des acides laurique et stéarique par le glycérol et la pentaérythrite.

Polyalcool utilisé	Acide gras estérifié	Température d'estérification	Indice d'hydroxyle des esters	
			calculé	observé
Glycérol	Laurique	250°	348	348
	Stéarique	»	262	195
Pentaérythrite	Laurique	230°	442	404
	Stéarique	»	344	250

On voit, en particulier, la facilité avec laquelle il est possible d'obtenir des glycérides lauriques contenant presque 80 % de monoester. Ce monoester est exclusivement (ou presque) sous la forme d'un monoglycéride, et son isolement par cristallisation dans l'oxyde d'éthyle serait relativement simple.

Les rendements en monolaurine obtenus par HILDITCH et RIGG (8) en employant le phénol comme tiers solvant n'étaient guère meilleurs pour l'acide laurique, malgré la grosse complication qu'entraîne la nécessité d'éliminer le phénol.

Pour les estérifications de polyalcools plus compliqués que le glycérol, et notamment pour celle de la pentaérythrite, qui est moins soluble que le glycérol dans les esters gras, *il semble que l'obtention d'indices d'hydroxyles élevés soit essentiellement un problème d'ordre technique* : il s'agirait d'assurer un contact aussi intime que possible entre les deux phases réagissantes, par une agitation suffisante. Il est probable que l'on pourrait ainsi obtenir des résultats voisins de ceux prévus par la distribution au hasard, tant que l'excès de polyalcool ne serait pas trop grand (tableau 21, résultats obtenus avec l'acide laurique et la pentaérythrite).

Un accroissement de pression pourrait peut-être aussi jouer un rôle favorable sur la solubilité mutuelle et, par suite, sur la teneur en hydroxyles.

Nous avons déjà dit que l'emploi d'un tiers solvant, comme le phénol, était pratiquement décevant. D'un autre côté, on ne peut pas faire monter trop haut la température d'estérification, sinon il peut se faire des anhydrisations entre les OH libres, avec

diminution de l'indice d'hydroxyle et même destruction de la matière. Ceci, par exemple, arrive très vite pour les esters du saccharose à 260° ; même en les chauffant sous CO₂ par l'intermédiaire d'une jaquette thermostatique, ils se carbonisent.

Enfin, l'emploi de catalyseurs alcalins en proportion suffisante, pour qu'ils puissent jouer le rôle de solvants mutuels, se heurte à deux difficultés lorsqu'on emploie trop de ces corps :

a) leur élimination après réaction est difficile. Pratiquement, on doit les détruire par addition d'un acide, ce qui introduit dans les produits une certaine proportion d'acides gras libres ;

b) ils risquent de favoriser la condensation des polyalcools et des esters partiels sur eux-mêmes, par élimination d'eau entre les hydroxyles libres. Nous avons déjà mentionné que ce fait peut s'observer quand on estérifie l'acide stéarique, en présence de 2,5 % de son poids de CO₃K₂, par un excès de glycérol, à 270° (page 76).

Tout ceci tend à diminuer les avantages que l'on peut espérer obtenir en utilisant, pour estérifier les acides gras, des excès de polyalcools de plus en plus compliqués.

Des corps comme les polyglycols $\text{CH}_2\text{OH} [\text{CH}_2\text{OCH}_2]^n \text{CH}_2\text{OH}$ semblent devoir être intéressants pour la préparation des esters partiels : comme ils n'ont que deux hydroxyles libres, la théorie de distribution au hasard fait supposer que la préparation de leurs monoesters devrait être plus facile, tandis que les nombreux groupements éther-oxyde qu'ils renferment suffiraient pour leur conférer un caractère lyophile prononcé. De tels esters partiels $\text{R COO CH}_2 [\text{CH}_2\text{OCH}_2]^n \text{CH}_2\text{OH}$ seraient les analogues des Emulphors, éthers-oxydes d'alcools gras dont la formule est $\text{R CH OCH}_2 [\text{CH}_2\text{OCH}_2]^n \text{CH}_2\text{OH}$ et qui sont doués de propriétés émulsionnantes remarquables. Des brevets ont déjà été pris (24) pour couvrir l'action de l'oxyde d'éthylène sur les hydroxyles libres des esters partiels des polyalcools : il semble que ce soit la voie la plus riche en possibilités pratiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. FECHT. — *Ber.* **40**, 3888 (1907) : Ueber Spirocyclane.
2. MOORADIAN et CLOKE. — *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 942-4 (1945) : The synthesis of 3 chloro 2 chloromethyl 1 propene from Pentaerythritol.

3. BARBIERE et MATTI. — *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1938**, 1565 : Aminopentanepolyols.
 4. GOVAERT et BOYAERT. — *Zentr.* **1941**, I, 1944 : Die Darstellung des Mono und Dibromhydrin von Pentaerythrit.
 5. Brit. Pat. 579.333 (1946).
 6. S. KAWAI. — *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, suppl. Binding, **1940**, 59 : Direct esterification of higher fatty acids with glycerol.
 7. M^{lle} IVANOFF. — *Thèse d'Université*, Marseille 1945.
 8. HILDITCH et HIGG. — *Chem. Soc.* **1935**, 1774 : Experiments on the direct esterification of higher fatty acids with glycerol and ethylene glycol.
 9. FEUGE et BAILEY. — *Oil and Soap*, **23**, 259 (1946) : Practical preparation of mono and diglycerides.
 10. BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.*, **47**, 323 (1856) et **60**, 93 (1860).
 11. LAPWORTH et PEARSON. — *Biochem. Journ.* **13**, 296 (1919) : Trans-esterification between olive oil and glycerol.
 12. YOUNG et BLACK. — *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2603 (1938) : Reversibility of the reaction between triglycerides and glycerol.
 13. A.A. BLAGONRAVOVA. — *J. Applied Chem. USSR*, **13**, 879 (1940) et **14**, 192 (1941) : Esters of polyatomic alcohols and unsaturated acids. D'après *Chem. Abstr.*, **1941**, 1215 et **1942**, 1590.
 14. BAILEY. — *Oil and Fat industrial products*, Interscience publishers, New-York 1946, page 678.
 15. Brevets canadiens 340.803 à 340.805 (1934).
 16. ROSS, BELL, ARROWSMITH, GEBHART. — *Oil and Soap*, **23**, 257 (1946) : The stability and constitution of monoglycerides.
 17. GAULT et CHABLAY. — *C. R. Acad. Sci.* **213**, 1779 (1941) : Détermination des constantes d'esterification des acides gras en présence d'un solvant neutre.
 18. P. SAVARY. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1948**, 361 : Remarques sur la préparation des monoesters d'acides gras et des polyalcools par estérification directe.
 19. WHEELER et coll. — *J. Biol. Chem.*, **132**, 687 (1940) : Preparation, properties and thiocyanogen value of triolein.
 20. Voir en particulier ROSS, BELL et coll., loc. cit.
 21. PALIT et Mc BAIN. — *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 741 (1946) : Effect of soaps on mutual solubility of organic liquids.
 22. PAQUOT. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1947**, p. 926 : Nouvelles synthèses d'esters aliphatiques à longue chaîne. II : Synthèses d'esters saturés du glycol.
 23. SUDBOROUGH et GITTINS. — *J. Chem. Soc.*, **93**, 210 (1909) : The esterification constant of normal fatty acids.
 24. U. S. P. 2.380.166 (1945).
-

CHAPITRE V

Essais de préparation des diesters de la pentaérythrite

Il serait intéressant de pouvoir comparer les propriétés des monoesters de la pentaérythrite à celles des diesters des mêmes acides gras. La préparation par estérification directe du polyalcool donne, nous l'avons vu, des mélanges où prédominent généralement les diesters. Ces corps ont-ils des propriétés mouillantes et émulsionnantes acceptables ? Ou bien vaut-il mieux essayer de les éliminer dans les produits obtenus, en faisant rentrer en jeu les acides qu'ils contiennent ?

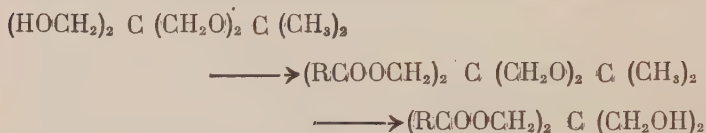
La séparation des diesters par cristallisation fractionnée doit être encore plus difficile que celle des monoesters. On sait que, dans le domaine des corps gras, un point de fusion qui ne change plus par recristallisation n'est pas forcément une garantie de pureté. D'autre part, il est facile de voir qu'un mélange équimoléculaire de mono et de triester de la pentaérythrite aura exactement les mêmes indices de saponification et d'hydroxyle que le diester du même acide gras. L'obtention d'un produit dont le point de fusion ne varierait plus par cristallisation, et dont les indices d'hydroxyle et de saponification auraient exactement les valeurs calculées, n'aurait par suite pas la signification de pureté qu'elle a pour les monoesters.

Renonçant à isoler les diesters purs des produits de cristallisation fractionnée des mélanges d'estérification, nous avons cherché des méthodes qui puissent nous fournir des diesters relativement purs, et dont l'isolement serait alors plus facile : cela paraît le seul moyen d'arriver à des corps dont les constantes physiques seraient définies sans ambiguïté.

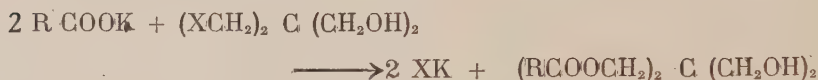
Ces essais n'ont pas donné les résultats espérés ; nous ne croyons pourtant pas qu'il soit inutile de les rapporter ; ils montrent bien les difficultés que l'on peut rencontrer dans la préparation des esters partiels des polyalcools compliqués dès que l'on veut arriver à un composé bien défini. Ils montrent aussi qu'il serait hasardeux de généraliser certaines méthodes qui ont pu donner des résultats dans les cas simples des esters partiels du glycérol et du glycol.

Par analogie avec les procédés publiés pour la préparation des mono et diglycérides, l'on peut se proposer trois méthodes pour la synthèse des diesters de la pentaérythrite :

1°) Préparer le dérivé monoacétonique de la pentaérythrite, estérifier les deux OH restés libres par un chlorure d'acide et scinder la combinaison monoacétonique par un acide fort dilué :



2°) Traiter un dérivé dihalogéné de la pentaérythrite par un sel d'acide gras :



3°) Estérifier un dérivé dihalogéné de la pentaérythrite par un chlorure d'acide et traiter le corps obtenu par le nitrite ou l'oxyde d'argent humide, qui doit remplacer l'halogène par un hydroxyle :



I. — ETUDE DE LA PREMIERE METHODE : Passage par le dérivé monoacétonique de la pentaérythrite.

Il a paru de nombreux travaux sur la condensation de la pentaérythrite avec diverses aldéhydes ou cétones. Mais ils se rapportent presque tous à des produits où tous les oxhydryles alcooliques ont réagi, et qui sont d'ailleurs souvent obtenus avec d'excellents rendements. Quant aux composés où deux oxhydryles de la pentaérythrite sont restés libres, ils paraissent presque inconnus et obtenus avec des rendements bien-faibles.

Nous avons essayé de préparer le dérivé monoacétonique de la pentaérythrite. Sa préparation est donnée dans deux mémoires de BOESEKEN et d'ORTHNER (1, 2), leurs modes opératoires

sont assez voisins et ni l'un ni l'autre n'indiquent de rendement. Suivant les indications d'ORTHNER, qui sont les plus récentes, nous avons obtenu les résultats suivants :

25 g. de pentaérythrite sont délayés dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique N/3, auquel on ajoute ensuite 375 cm³ d'acétone. On secoue 3 heures à la température du laboratoire et laisse une nuit.

Il reste insoluble : 12 g. 5 de pentaérythrite.

La solution filtrée est neutralisée par un léger excès de CO₂Na₂, distillée, évaporée à sec sous vide (on élimine les dernières traces d'eau en redistillant avec un peu de toluène). Le résidu sec est extrait au Soxhlet pendant 4 heures par l'éther de pétrole 50°-60°.

Il se dissout 1 g. (combinaison diacétonique).

Le résidu insoluble dans l'éther de pétrole est épuisé au Soxhlet à l'oxyde d'éthyle. Il se dissout 6 à 7 grammes de produit dont F = 126°-127° (ORTHNER indique 128°-129°) ; et il reste insoluble dans l'oxyde d'éthyle de la pentaérythrite non transformée.

5 g. de combinaison monoacétonique (0,028 mol.) sont délayés dans 7 cm³ de pyridine sèche (0,07 mol.). Le solide ne se dissolvant pas, on ajoute 20 cc de chloroforme pour fluidifier la masse ; puis on fait tomber goutte à goutte, en maintenant la température entre 0° et 5°, 11 g. de chlorure de palmitoyle (0,04 mol.), soit un grand excès de combinaison monoacétonique, 40 heures après le tout est repris à l'éther, lavé avec HCl N/2 jusqu'à disparition de la pyridine, puis avec CO₂HK pour enlever l'acide gras libre (que pouvait contenir le chlorure d'acide utilisé), enfin à l'eau.

La solution étherée est alors traitée à 15° par 100 cm³ d'acide chlorhydrique 5 N, pour hydrolyser la fonction acétal. Au bout de 3 heures, on décante, lave avec de petites quantités d'eau jusqu'à neutralité, sèche avec du sulfate de soude et distille l'éther.

Rendement : 11 gr d'esters presque incolores, contenant 0,5 % d'acide palmitique libre.

Indice d'hydroxyle calculé : 183 pour le dipalmitate ; trouvé : 45.

J'attribue ce résultat à une cause physique : la faible solubilité de la combinaison monoacétonique fait que le chlorure de palmitoyle, bien que l'on ne l'ajoute que progressivement, se trouve facilement en excès local sur les OH alcooliques : la réaction ne peut plus, dès lors, se faire régulièrement et la coupure de la fonction acétal qui est presque négligeable quand on estérifie l'acétone-glycérine, devient ici importante.

Les faibles rendements de la préparation de la monoacétone-pentaérythrite m'ont empêché d'obtenir suffisamment de ce produit pour améliorer systématiquement la réaction essayée.

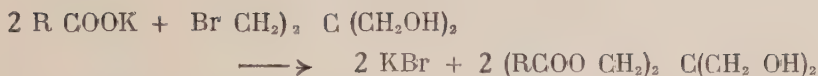


II. — ETUDE DE LA SECONDE METHODE : Action des savons sur les halohydrines de la pentaérythrite.

L'action des sels d'acides gras sur l' α monochlorhydrine et l' $\alpha\alpha'$ dichlorhydrine du glycérol constituerait, d'après de nombreux auteurs, un procédé pratique de préparation des α mono et $\alpha\alpha'$ diglycérides.

GUTH (3) part des sels de sodium et des esters chlorhydriques et bromhydriques du glycérol ; KRAFFT (4) fait agir les sels de potassium secs sur l' α monochlorhydrine, et purifie les monoesters formés par distillation sous vide cathodique ; GRUN (5) utilise l' $\alpha\alpha'$ dichlorhydrine et les sels de potassium secs. Malgré les critiques élevées par VAN ELDICK THIEME (6) dès 1913 à propos des travaux de GRUN, et surtout celles de FISCHER en 1920 (7) qui mentionne la facilité des « glissements d'acyles » dans les glycérides, de tels procédés ont encore été utilisés plus récemment : emploi de l' α monoiodhydrine et des sels de potassium par GRUN (8) ; des sels de plomb et des chlorhydrines par BRASH (9). Enfin, un travail détaillé de HEIDUSCHKA et SCHUSTER, en 1928 (10), reprend ces réactions pour les étendre à la préparation de glycérides mixtes. Les rendements ainsi obtenus seraient bons ; GRUN obtiendrait, à partir de l' α monoiodhydrine, presque 60 % de la théorie en monostéarine pure ; et BRASH environ 50 % de monopalmitine. GRUN affirme même (8) que les risques de transpositions et de réactions parasites sont faibles dans de telles réactions, affirmation que HEIDUSCHKA et SCHUSTER reprennent avec de légères réserves.

La dibromhydrine et la di-iodhydrine de la pentaérythrite étant assez faciles à obtenir à partir du polyalcool, il paraissait naturel d'essayer, suivant l'équation :



de passer de ces corps aux diesters de la pentaérythrite. Les résultats publiés dans les mémoires déjà cités au sujet de la synthèse des glycérides partiels permettent d'espérer un bon rendement.

Essais préliminaires :

La réaction est très simple à mener : le savon bien sec est chauffé avec le dérivé dihalogéné, à une température connue comprise entre 120° et 180°, et sous atmosphère inerte. Après chauffage, le tout est repris par l'oxyde d'éthyle. Si l'on a utilisé un sel de plomb, il faut d'abord laver avec de l'acide nitrique très dilué (N/10) pour décomposer le savon n'ayant pas réagi ; dans les autres cas, on passe directement aux lavages de la solu-

tion éthérée à l'eau, puis à la potasse — jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de savon d'entraîné, puis à l'eau jusqu'à neutralité. La solution éthérée est alors séchée sur du sulfate de soude, filtrée, distillée et le résidu amené à poids constant par chauffage au bain de paraffine, à 90°-95° et sous vide (40 minutes suffisent largement).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau 1. — Action du palmitate de plomb sur la dibromhydrine de la pentaérythrite.

Molécules de dibromopentaéry- trite par molécule de sel de plomb	Température	Durée	Rendement en esters % du poids théorique	IoH des esters neutres
0,65	130°	20 m.	35 %	—
0,65	150°	30 m.	90 %	60
0,70	180°	3 h.	95 %	67
0,8	150°	30 m.	67 %	121
			(Il reste 5,9 % de brome dans les esters.)	
0,8	160°	4 h.	98 %	70
1.0	180°	30 m.	90 %	70

Tableau 2. — Action du palmitate de potassium sur la dibromhydrine de la pentaérythrite.

Molécules de dibromopentaéry- trite par molécule de sel de K	Température	Durée	Rendement en esters % du poids théorique	IOH des esters neutres
0,37	160°	20 h. (en tube scellé)	100 %	134
0,50	160°	1 h. 30 (sous ré- frigérant)	80 %	126
0,50	160°	6 h. (en tube scellé)	100 %	150
0,50	160°	15 h. (en tube scellé)	100 %	152

On calcule :

IOH = 183 pour le dipalmitate de pentaérythrite
et IOH = 66 pour le tripalmitate.

Ces tableaux nous montrent dès l'abord que le palmitate de plomb donne des esters constamment moins riches en hydroxyles que le palmitate de potassium. La seule expérience (la quatrième du tableau 1) où le sel de plomb conduise à une teneur en hydroxyle assez voisine de celle que donne le sel de potassium correspond à une réaction très incomplète ; les esters obtenus sont encore riches en produit bromé n'ayant pas réagi.

D'un autre côté, l'ensemble de ces résultats est décevant puisque l'estérification directe des acides gras par un excès convenable de pentaérythrite peut donner un mélange d'esters partiels dont l'indice d'hydroxyle se rapproche davantage de la valeur cherchée.

KRAFFT et GRUN avaient déjà constaté la présence de di et triglycérides à côté des monoglycérides par eux synthétisés, sans y attacher, semble-t-il, suffisamment d'importance. Dès 1912, VAN ELDIK THIEME, ayant repris leurs travaux, les avait vivement critiqués, et concluait de ses expériences « que l'action des savons alcalins sur les halohydrines du glycérol est à rejeter pour la préparation des glycérides partiels ». FISCHER (7) avait également remarqué que, dans ces synthèses, il pouvait se faire des « glissements d'acyles » ; à vrai dire, cet auteur considérait ces faits surtout au point de vue de la constitution des glycérides partiels, en montrant qu'ils entraînaient un doute sur la question de savoir si l'on obtenait un α ou un β glycéride, à partir d'une β chlorhydrine, par exemple ; on ne pensait pas alors que cette réaction

tendait à être suivie d'une redistribution générale des groupements acyles entre les oxhydrides disponibles, car on n'avait pas sur la transestérification des idées aussi nettes qu'aujourd'hui et les critiques de VAN ELDIK THIEME (6), bien que parfaitement fondées dans leur ensemble, ont paru trop tôt ; les éditions successives du traité de HEFTER-SCHONFELD montrent qu'elles n'ont été admises que petit à petit ; elles n'ont d'ailleurs pas empêché la parution ultérieure de travaux de GRUN, BRASH, HEIDUSCHKA et SCHUSTER (8, 9, 10).

Aujourd'hui, nous savons que la réaction des savons anhydrides sur un dérivé halogéné, sur la dibromhydrine de la pentaérythrite, — pour préciser — est suivie, aux températures où elle se fait, d'une transestérification : les groupements acyles tendent à se répartir entre les divers hydroxyles alcooliques libres, et cette transestérification est catalysée par les savons qui n'ont pas encore réagi.

Avec le palmitate de potassium à 160°, nous voyons (tableau 2) que l'indice d'hydroxyle des esters formés atteint assez vite une valeur limite, tandis que le bromure de potassium se sépare.

Le palmitate de plomb réagit plus vite que celui de potassium : le bas point de fusion de ce sel (122°) est une circonstance favorable, puisque, en menant la réaction à 125° déjà, le sel de plomb et la dibromhydrine sont tous deux liquides. La vitesse de transformation s'en ressent. Malheureusement, la réaction est moins facile à mener régulièrement, et les produits qu'elle donne ont des indices d'hydroxyle plus bas.

Etude de la réaction à basse température.

Pour obtenir l'ester cherché avec le meilleur rendement possible, il faudrait dès lors que le savon et le dérivé halogéné réagissent aussi vite, et à une température aussi basse que possible : c'est pour cela que nous avons employé la dibromhydrine plutôt que la dichlorhydrine de la pentaérythrite.

Il serait intéressant de voir si, en abaissant suffisamment la température de réaction, et en substituant la di-iodhydrine à la dibromhydrine, il serait possible d'améliorer le rendement en diesters. Aussi avons-nous étudié de façon plus systématique l'action de ces deux corps sur le laurate de potassium sec, à 131° (température de la vapeur d'alcool amylique bouillant). Il ne serait pas pratique d'opérer à une température plus basse ; la

di-iodhydrique de la pentaérythrite fondant à 127°, on serait alors amené à faire réagir deux solides l'un sur l'autre, ce qui est fort lent.

Les réactions menées dans ces conditions donnent un mélange de savon, en excès, d'acide libre, d'esters et de produits halogénés. L'ensemble est repris par l'éther, lavé soigneusement à l'eau pour enlever le savon ; la couche éthérée est séchée sur du sulfate de soude sec, décantée, distillée, en terminant sous vide, dans un ballon taré. On a ainsi le rendement pondéral de la réaction, exprimé en centièmes du poids de diester que l'on devrait théoriquement obtenir.

Sur le produit, on dose l'acidité libre, l'halogène saponifiable, et on fait un indice d'hydroxyle *que l'on ramène par le calcul aux seuls esters neutres*. Les résultats sont donnés ci-dessous.

Tableau 3. — Action du laurate de potassium sur la dibromhydrique de la pentaérythrite, à 131° :

Proportions des corps réagissants	Durée de réaction	Rendement en poids	Acidité libre en acide laurique	Indice d'hydroxyle des esters neutres	Brome saponifiable dans les esters
Théorique	4 h. 30	75 %	21 %	234	19 %
	10 h.	80 %	22 %	210	14,2 %

L'indice d'hydroxyle calculé pour le dilaurate de pentaérythrite est de 224, la dibromhydrique de la pentaérythrite contient 61 % de brome et a un indice d'hydroxyle de 427.

L'ester mixte: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_2\text{OH})_2$ qui se forme vraisemblablement d'abord par réaction d'une molécule de savon sur une de dérivé dihalogéné contient 21 % de brome et a un indice d'hydroxyle de 294.

On voit que la réaction est très lente à 131°; d'autre part, si au bout de 4 h. 30, la teneur en brome du produit est de l'ordre de celle du monolaurate de monobromopentaérythrite, il y a déjà moins d'OH libres que n'en contient ce corps. Ceci doit être dû à la formation, par transestérification, d'esters plus complets.

Au bout de 10 heures, la réaction est loin d'être totale et l'indice d'hydroxyle est notablement inférieur à la valeur finale que l'on peut calculer en supposant qu'il se forme seulement le diester cherché.

Tableau 4. — Action du laurate de potassium sur la di-iodhydrine de la pentaérythrite, à 131° :

Proportions des corps réagissants	Durée de réaction	Rendement en poids	Acidité libre en acide laurique	Indice d'hydroxyle des esters neutres	Brome saponifiable dans les esters
Théorique	5 h.	82 %	16,8 %	221	28,5 %
	10 h.	90 %	20,5 %	175	15 %

Le produit obtenu au bout de 5 heures a une teneur en iode voisine de celle que l'on calcule pour le monolaurate de mono-iodopentaérythrite. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2\text{I}$ (calculé 29,7 %, trouvé 28,5), mais son indice d'hydroxyle est déjà nettement inférieur (calculé 262, trouvé 221).

Après 10 heures, la réaction est encore fort incomplète, tandis que l'indice d'hydroxyle des esters neutres est descendu bien plus bas que la valeur calculée pour le diester (175 au lieu de 224).

Ainsi, l'on n'obtient aucun avantage sensible en abaissant la température de réaction, pas plus qu'en remplaçant la dibromhydrine de la pentaérythrite par la di-iodhydrine.

Ceci est un exemple de plus de l'importance des phénomènes de transestérification dans la préparation des esters des acides gras. Nous allons voir que ces faits sont déjà bien nets dans le cas particulièrement simple de la synthèse des monoesters du glycol.

Généralisation de ces résultats ; transestérification des esters partiels du glycol.

Nous avons, comme dans les expériences précédentes, fait réagir le palmitate, ou le laurate de potassium, sur la monochlorhydrine du glycol :

— soit en tube scellé à 160° ;

— soit à la température d'ébullition de la monochlorhydrine (130°), les corps réagissants étant mis dans un petit ballon surmonté d'un excellent réfrigérant, et chauffé par un bain d'huile maintenu à 135° ;

— soit à 115° (même dispositif, sauf la température du bain d'huile).

Nous avons vérifié que la perte de poids du ballon est faible pendant le chauffage (quelques % du poids de la monochlorhydrine).

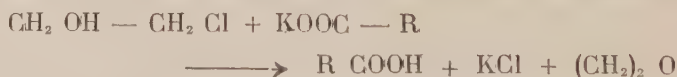
Voici les résultats obtenus :

Tableau 5. — Action du palmitate de potassium sur la monochlorhydrine du glycol.

Molécules de palmitate de potassium	Molécules de monochlorhydrine	Température de réaction	Durée	Rendement en poids	IOH des esters neutres	Proportion de monoesters dans le mélange neutre (en poids)
1.00	0.90	160° (tube scellé)	7 h.	90 %	120	64 %
1.00	1.00	130°	5 h.	90 %	137	73 %
1.00	1.30	115°	6 h.	90 %	154	82 %

Il est ici très facile de calculer les proportions de monoester dans le mélange obtenu : il n'y a que deux constituants dont l'un possède un incide d'hydroxyle nul (dipalmitate de glycol).

Les résultats indiqués sont expressément rapportés aux esters neutres ; les mélanges obtenus contiennent toujours une certaine quantité d'acide palmitique libre, de l'ordre de 5 %, dont la présence est probablement due à une réaction parasite :



L'oxyde d'éthylène ainsi formé s'échappe en partie, expliquant les petites pertes de poids toujours constatées (jusqu'à 8 % du poids de la monochlorhydrine lorsque l'on opère sous réfrigérant) ; et l'acide gras formé ne peut se réestérifier que len-

tement par les groupements OH libres, aux températures où nous nous tenons.

D'après le tableau 5, il semble y avoir intérêt à mener la réaction à une température peu élevée et à employer un léger excès de chlorhydrine du glycol.

Nous avons voulu voir si l'on ne pouvait améliorer les rendements en monoesters en ne dépassant pas la température de 100°. Nous avons alors recommencé nos expériences en chauffant le mélange réactionnel dans un gros tube à essais enfoncé dans une jaquette thermostatique, et surmonté d'un bon réfrigérant. La jaquette était remplie de vapeur d'eau bouillant sous la pression atmosphérique.

Après un chauffage de durée déterminée, le produit de la réaction était repris à l'éther, purifié et analysé comme il a été dit pour les esters de la pentaérythrite. Ce produit contenait un peu de chlore, dans les essais que nous avons faits ; la présence de cet élément ne saurait être due à des traces de monochlorhydrine du glycol, corps qui serait éliminé lorsqu'on chauffe les esters à 100° sous vide pour les débarrasser de l'éther qu'ils retiennent ; elle correspond certainement à l'existence d'un ester gras de β chloréthyle R. COO. CH₂Cl, provenant d'une transestérification inévitable entre R. COO. CH₂ CH₂ OH et CH₂ OH CH₂ Cl

Voici nos résultats :

Tableau 6. — Action d'une molécule de laurate de potassium sur une molécule de monochlorhydrine du glycol, à 100°.

Durée de réaction	Poids obtenu de produits solubles dans l'éther	Acide libre dans ces esters	Composition des esters neutres en poids	
			Monoester	Ester chloré
2 h. 1/2	54 %	7.1 %	90 %	4 %
4 h. 1/2	87 % de la théorie	5.6 %	72 %	2 %

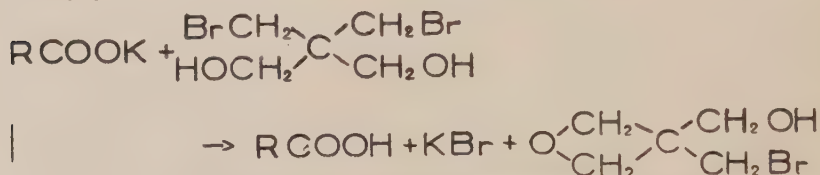
Autrement dit, au bout de 4 h. 30 à 100°, il y a presque 90 % des corps de départ à avoir réagi, mais, par suite de la formation d'acide libre et de la transestérification qui se produit, on n'obtient que :

$0,87 \times (100 - 5.6) \times 0,72 = 59 \%$ de rendement théorique en monoester, malgré l'emploi d'une température basse pour limiter l'importance des phénomènes de transestérification.

Il y a d'ailleurs avantage, comme le montre le tableau 5, à employer un léger excès de chlorhydrique du glycol. On peut alors obtenir, à 115°, des esters contenant, pour une réaction presque totale, environ 80 % de monopalmitate de glycol.

On peut remarquer que toutes les expériences en récipient ouvert ont fourni une proportion plus ou moins grande d'acide gras libre. Cette proportion ne dépasse pas 5 à 6 % du poids des esters, dans le cas de la monochlorhydrique du glycol, et nous l'avons déjà expliquée par la formation d'oxyde d'éthylène.

Pour la dibromhydrique de la pentaérythrite, on aurait de même :



De tels corps ont effectivement été préparés par action des alcalis sur les dérivés halogénés de la pentaérythrite (11). Ils sont peu volatils ; à 120°, ils restent dans le mélange réactionnel. Il faut admettre qu'à cette température, la fonction éther oxyde interne ne réagit que lentement sur les acides gras : cela seul permet la persistance d'une acidité libre importante.

Il est au premier abord assez surprenant de voir que la dibromhydrique de la pentaérythrite donne avec les savons beaucoup plus d'acide libre que la monochlorhydrique du glycol. Cela

signifie probablement que le cycle $\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2$ se forme plus faci-

lement que $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, dans des conditions comparables.

Nous nous proposons de revenir sur ce point.

Application de la loi de distribution au hasard.

Les mélanges d'esters ainsi obtenus sont-ils conformes à ce que fait la loi de distribution au hasard ?

Nous ne considérerons que les expériences dans lesquelles nous avons fait réagir les savons et les dérivés halogénés en proportions théoriques. Dans ces conditions, l'on devrait obtenir :

1°) un halogénure alcalin ;

2°) le mélange d'estérification qui se forme quand on traite

une molécule de glycol par une molécule d'acide gras, ou une molécule de pentaérythrite par deux molécules d'acide gras suivant le cas. Ces mélanges contiennent autant d'hydroxyles libres que d'hydroxyles estérifiés.

1°) *Cas des esters du glycol :*

Dans les formules de la page 78, faisons $\frac{NA}{N} = \frac{1}{2}$

Il vient :

Proportion moléculaire du diester :

$$P_{BB} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 0,25$$

Proportion moléculaire du monoester :

$$P_{AA} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = 0,5$$

Proportion moléculaire du glycol libre :

$$P_{AA} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 0,25$$

A l'équilibre, le mélange d'esters obtenu après élimination du glycol libre, devrait donc contenir, en poids :

53,5 % de monolaurate,

ou 52,7 % de monopalmitate, suivant le cas

Sans prétendre aux rendements de 90 % en monoester qu'annonce un travail récent (15), nous voyons cependant dans le tableau 6 que nous sommes restés assez loin de la composition limite qui correspond à l'équilibre.

2°) *Cas des esters de la pentaérythrite :*

Nous faisons $\frac{NA}{N} = \frac{1}{2}$ dans les formules de la page 80.

Supposons que le mélange soit homogène, sa composition finale devrait être :

Pentaérythrite libre :	$(0,5)^4$	= 0.0625 mol.
Monoester	$4 \times (0,5)^3 \times 0,5$	0.250 mol.
Diester	$6 \times (0,5)^2 \times (0,5)^2$	0.375 mol.
Triester	$4 \times 0,5 \times (0,5)^3$	0.250 mol.
Tétraester	$(0,5)^4$	0.0625 mol.

Connaissant les poids moléculaires des divers esters de la

pentaérythrite et supposant que le polyalcool libre a été éliminé, on calcule que le mélange d'esters à l'équilibre devrait finalement contenir 38,1 % en poids de dipalmitate de pentaérythrite, avec un indice d'hydroxyle : $\text{IOH} = 162,4$
ou bien 37,4 % en poids, de monolaurate, avec : $\text{IOH} = 199$.

Nous voyons que le palmitate de potassium nous conduit, en tube scellé et à 160° (tableau 2), à un indice d'hydroxyle limite sensiblement plus bas (voisin de 150). Ceci devrait être dû à la faible solubilité de la pentaérythrite dans ses esters, à cette température relativement basse.

Les expériences réalisées à 131° (tableaux 3 et 4) donnent des indices d'hydroxyle plus élevés, mais laissent encore, après dix heures de réaction, d'importantes quantités de produits halogénés dans les esters obtenus. Ces produits sont pratiquement impossibles à fractionner, et leur point de fusion particulièrement bas (les esters lauriques sont liquides à 20°) suggère qu'ils sont très impurs.

Ainsi, l'action des savons alcalins sur les dérivés dihalogénés de la pentaérythrite ne conduit qu'à des mélanges complexes. Il devrait en être de même dans le cas des halohydrines des autres polyalcools, et cette méthode ne paraît pouvoir présenter d'intérêt que dans certains cas particuliers bien définis.

Aussi avons-nous essayé de préparer les diesters de la pentaérythrite par une autre voie : la déshalogénéation des esters gras de la dibromhydrine ou de la di-iodhydrine de la pentaérythrite.

III. — ETUDE DE LA TROISIEME METHODE : Déshalogénéation des esters bromés ou iodés de la pentaérythrite.

Voici déjà longtemps, GRUN (12) a traité l' $\alpha\beta$ distéaro α' chlorhydrine du glycérol par le nitrite d'argent ; il a pu isoler un corps où l'atome de chlore avait été remplacé par un hydroxyle, et il pensait avoir obtenu ainsi l' $\alpha\beta$ distéarine.

Un peu plus tard, Van ELDICK THIEME (13) faisait agir le nitrite d'argent sur l'ester laurique de l' $\alpha\beta$ dibromhydrine ou de l' $\alpha\alpha'$ di-iodhydrine du glycérol. Par extraction à l'éther, puis recristallisation dans la ligroïne, Van ELDICK THIEME obtenait environ 25 à 30 % d' α monolaurine (comptée sur le rendement théorique). Il considérait cette α monolaurine comme parfaitement pure.

FISCHER (7) remarqua plus tard que cette réaction peut être

accompagnée de transpositions ; ainsi l' $\alpha\beta$ distéaryl α' iodhydrine, traitée par NO_2 Ag, fournit l' $\alpha\alpha'$ distéarine.

C'est ce procédé qu'ont utilisé AVERILL, ROCHE et KING (14) dans leur important travail sur la synthèse de glycérides partiels particulièrement purs.

Leur mode opératoire reproduit fidèlement les indications de FISCHER, qui obtenait ainsi l' $\alpha\alpha'$ distéarine avec un rendement de 77 % de la théorie ; AVERILL n'indique pas de rendement.

Par action des chlorures d'acides en présence de pyridine, nous avons préparé, à partir des dibromhydrine et di-iodhydrine de la pentaérythrite, les corps suivants :

— ester dilaurique de la bromhydrine et de la di-iodhydrine,

— ester dipalmitique de la dibromhydrine,

dont nous avons vérifié la neutralité et la teneur en halogène.

Ces corps ne réagissent malheureusement sur le nitrite (et aussi le nitrate d'argent) qu'avec une extrême lenteur, et nous n'avons pu obtenir que des produits souillés par des esters éthyliques et dont l'indice d'hydroxyle était fort bas. Nous n'avons pu les fractionner.

Ainsi, les atomes d'halogène des esters étudiés sont liés solidement au squelette carboné ; pour les enlever, il faut recourir à des températures élevées auxquelles il se fait des réactions secondaires conduisant à des produits dont la teneur en hydroxyle est très faible. Et l'on ne voit pas, pour l'isolement possible des esters de la pentaérythrite, d'autre procédé que la cristallisation fractionnée des produits d'estérification des acides gras. Les difficultés rencontrées pour l'isolement des monoesters devraient se rencontrer ici et aggravées.

Quant aux essais de préparation, par des procédés analogues, d'esters partiels de polyalcools supérieurs, ils ne devraient conduire qu'à des mélanges extrêmement compliqués.

BIBLIOGRAPHIE

1. BESEKEN. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **46**, 722 (1922) : Note sur les produits de condensation cycliques de l'acétone avec les diols 1-3.
2. ORTHNER. — *Ber.*, **61**, 116 (1928) : *Über Acetonverbindungen des Pentaerythrits.*

3. GUTH. — *Z. f. Biol.* **44**, 78-110 (1902) : Über synthetisch dargestellte einfache und gemischte Glycerinester fetter Säuren.
 4. KRAFFT. — *Ber.* **36**, 4339 (1903) : Über Reindarstellung hochmolekularer Säureester durch Vakuumdestillation.
 5. GRÜN et SCHACHT. — *Ber.* **38**, 228 (1905) : Zur Synthese der Fette, I Mitteilung.
 6. Van ELDIK THIEME. — *Ber.* **46**, 1653 (1913) : Bemerkungen zur Arbeit von Ad. GRÜN.
 7. FISCHER. — *Ber.* **53**, 1589 (1920) : Neue Synthese von Monoglyceriden.
 8. GRÜN et LIMPACHER. — *Ber.* **59**, 690 (1926) : Über die Verlauf der Substitutionsreaktionen bei Halogenhydrinen.
 9. BRASH. — *J. Soc. Chem. ind.* **46**, 480 (1927) : Glycerids of palmitic acid.
 10. HEIDUSCHKA et SCHUSTER. — *J. prakt. Chem.* **120**, 145 (1928) : Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride.
 11. GOVAERT et BEYAERT. — *Zentr.* **1940** I 2459 : Die Aminoderivate des Pentaerythrits.
 12. GRÜN et THIEMER. — *Ber.* **40**, 1782 (1907) : Zur Synthese der Fette, II Mitteilung.
 13. Van ELDIK THIEME. — *J. prakt. Chem.*, **85**, 284 (1912) : Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin.
 14. AVERILL, ROCHE et KING. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 866 (1929) : Synthetic glycerides.
 15. PAQUOT. — *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1947**, 926 : Nouvelles synthèses d'esters aliphatiques à longue chaîne.
-

CHAPITRE VI

Propriétés émulsionnantes des esters partiels de la pentaérythrite

Si nous versons dans un même récipient deux liquides non miscibles, ils se superposent par ordre de densité ; leur surface de séparation sera bien nette. Agitons vigoureusement : les deux liquides se disperseront l'un dans l'autre ; on aura une *émulsion* dans laquelle l'un des liquides constituera la *phase dispersée*, sous forme de gouttelettes plus ou moins fines, en suspension dans l'autre liquide qui sera la *phase continue*. Mais, au repos, les gouttelettes ainsi formées se rassembleront plus ou moins vite, celles qui sont les plus fines disparaissant les premières ; au bout d'un temps souvent très court, l'ensemble aura repris son apparence primitive, l'émulsion se sera rompue.

Ce fait n'est pas surprenant ; la surface de contact de deux liquide, soit $S \text{ cm}^2$, possède une énergie :

$$W = S \sigma$$

σ étant la tension interfaciale des deux liquides. Le système tendra vers l'état où W est minimum ; σ étant fixe pour un couple de deux liquides donnés, S tendra à devenir aussi petite que possible : en général, les deux liquides se superposeront dans le vase qui les contient, et leur surface de séparation sera plane, sauf, bien entendu, au voisinage immédiat des parois.

Pour de nombreuses applications : lubrification, travail des métaux, margarinerie, fabrication des cosmétiques et de produits de nettoyage ou d'entretien, on cherche à obtenir des émulsions aussi durables que possible. Cela est difficilement réalisable avec des liquides purs ; l'expérience montre d'ailleurs que l'on obtient des résultats incomparablement meilleurs en ajoutant aux liquides un *agent émulsionnant*.

En pratique, des deux liquides non miscibles que l'on met en présence, l'un est presque toujours l'eau ; si c'est l'eau qui forme la phase continue, on a une émulsion du type « huile dans l'eau », telle le lait. Si, au contraire, les gouttelettes d'eau sont dispersées dans l'autre liquide, on a une émulsion « eau dans l'huile », telle le beurre.

Quelles sont les conditions favorables à la stabilité de ces systèmes dispersés ?

1. — Il semble d'abord qu'il soit nécessaire d'avoir entre les deux liquides une tension interfaciale aussi réduite que possible. Cela diminue, en effet, l'énergie qu'il faut fournir au système lorsque l'une des deux phases est réduite en gouttelettes extrêmement fines et que la surface de contact augmente considérablement — énergie que ce système tendra à restituer en retournant à son état primitif, par rupture de l'émulsion. On a voulu expliquer ainsi l'action favorable des agents émulsionnants, ces corps étant généralement des abaisseurs de tension interfaciale. Cependant l'eau et l'alcool amylique, dont la tension interfaciale n'est que de 4 dynes, ne donnent pas d'émulsion stable.

2. — On a également fait intervenir la viscosité de la phase continue pour expliquer la stabilité des émulsions. Suivant un mémoire de HILLYER (1) : la tension superficielle n'étant pas assez forte pour retirer d'entre les gouttelettes la pellicule de phase continue, si ce n'est lentement, l'amincissement de cette pellicule est si lent que l'émulsion est permanente. Il en serait de même si l'agent émulsifiant que l'on a ajouté dans la phase continue possédait une grande viscosité interne, ou si une grande viscosité superficielle se manifestait entre les deux liquides. Aujourd'hui, on admet généralement que la viscosité est un facteur favorable à la stabilité des émulsions, par l'empêchement qu'elle oppose à la coalescence des globules dispersés, mais qu'elle ne peut être, par elle-même, une cause d'émulsification.

3. — Les émulsions présentent de grandes analogies avec les systèmes colloïdaux et, dans beaucoup de cas, la charge électrique des gouttelettes dispersées joue un grand rôle dans leur stabilité : les gouttelettes portant des charges de même signe se repoussent et ne peuvent que difficilement venir en contact et fusionner. Ceci est particulièrement important lorsque l'on utilise comme émulsionnants des corps ionisables comme les savons et les sels d'amines grasses supérieures. Les suspensions préparées au moyen d'agents émulsionnants non ionisables, en particulier

les esters partiels de polyalcools, sont du type eau dans huile ; les gouttelettes d'eau qu'elles contiennent ne sont pas susceptibles de déplacement dans un champ électrique, elles portent donc une charge totale nulle (2). On admet pourtant qu'il peut se former à la surface de ces gouttelettes d'eau une couche double par polarisation diélectrique, les molécules de l'agent émulsionnant venant s'orienter à l'interface huile-eau (figure 11). Il y aurait

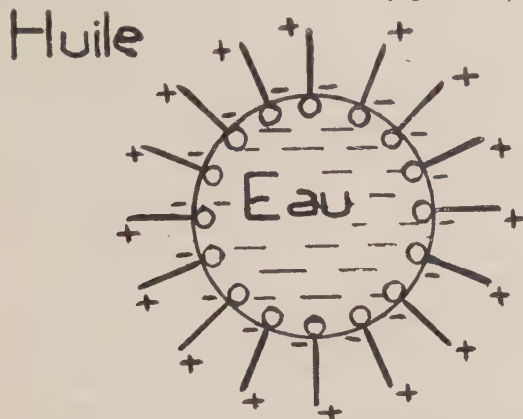


Fig. 11. — Emulsion de type eau dans huile.

alors une charge superficielle externe, égale et apposée en signe à la charge interne,

4. — L'ensemble des recherches modernes a mis en évidence l'étroite analogie entre les facteurs qui favorisent la formation des mousses et ceux qui stabilisent les émulsions, à savoir l'existence d'un film d'adsorption :

- soit à l'interface liquide-gaz (cas des mousses) ;
- soit à l'interface des deux liquides (cas des émulsions).

Ce film doit être dans un état physique convenable comme le montrent les recherches de DERVICHIAN sur les mousses formées par les savons : celles-ci ne persistent pas si le film est « solide » ou « gazeux » (3).

Soit une solution de concentration C et de tension *superficielle* σ ; au voisinage de la surface libre, la concentration n'est plus ce qu'elle est dans la masse de la solution ; soit u l'excès (positif ou négatif) de substance dissoute fixé par unité de surface. L'équation d'adsorption de GIBBS nous dit que :

$$u = - \frac{C}{RT} \frac{\delta \sigma}{\delta C}$$

(la généralisation est immédiate au cas des tensions *interfaciales*).

$\frac{\delta\sigma}{\delta c}$
 u sera positif si $— < 0$: les corps capables de former des

films d'adsorption seront, en général, des abaisseurs de tension superficielle ou de tension interfaciale. L'abaissement de tension, d'une part, et la formation de mousse ou d'émulsion, d'autre part, seront deux effets dus à une même cause : l'existence d'une couche d'adsorption.

Dès lors, il devrait être possible de comparer l'efficacité pratique de deux agents émulsionnants, en mesurant l'abaissement de tension interfaciale qu'ils peuvent produire, dans des conditions identiques, entre deux liquides donnés. L'interprétation de telles mesures est d'ailleurs délicate. Si nous mettons en présence de l'eau et un solvant organique (non miscible à l'eau) ayant dissous un corps tensioactif, la formation du film interfacial n'est pas instantanée. Comme le montrent les travaux de R. MERICOUX (4), on aboutit à un état d'équilibre lorsque, pendant un intervalle de temps dt , les molécules venant se fixer à l'interface sont aussi nombreuses que celles qui repassent en solution. Le nombre de molécules fixées par unité de surface, entre les deux liquides, dépendra ainsi de la concentration du corps dissous dans le solvant et de l'affinité du solvant pour le corps dissous, ces deux facteurs intervenant en sens opposé. Ce nombre dépendra aussi de l'affinité pour l'eau des groupements actifs du corps dissous ; on conçoit en effet qu'une molécule solidement ancrée à l'interface aura moins de chances d'être désorbée et de repasser en solution vraie.

On peut remarquer que les affinités pour l'eau et pour les solvants organiques ne sont pas indépendantes l'une de l'autre ; l'expérience montre que l'accumulation des groupements OH sur une molécule à longue chaîne hydrocarbonée, à mesure qu'elle accroît le caractère lyophile, diminue la solubilité dans les solvants organiques. Il est dès lors probable que, si l'on considère la série d'esters ci-après :



leur tensioactivité croîtra plus vite que le nombre d'hydroxyles libres, au lieu de lui être proportionnelle.

D'autre part, l'existence d'un film interfacial, si elle est nécessaire, ne suffit pas pour assurer la stabilité d'une émulsion. C'est ainsi que les acides et les alcools gras n'ont que de bien faibles propriétés émulsionnantes. Rappelons-nous que les molécules tensioactives ont très souvent la forme d'une longue chaîne grasse terminée par un groupement lyophile, d'où une certaine affinité pour l'eau et une certaine affinité pour les solvants organiques. L'expérience montre qu'il doit exister un certain rapport entre ces deux affinités ; autrement dit : *l'agent émulsionnant doit être équilibré*. Ainsi, l'acide oléique n'est pas un bon émulsifiant pour un mélange d'huile et d'eau, parce que l'affinité du carboxyle pour l'eau est beaucoup trop faible par rapport à celle de sa longue chaîne hydrocarbonée pour l'huile ; si l'on remplace l'acide par son sel de soude, on a au contraire un bon émulsifiant, en raison de la forte affinité du groupe COO Na pour l'eau — ou des ions RCOO^- pour les ions Na^+ contenus dans l'eau.

Pour estimer la valeur des agents émulsionnants, il semble dès lors que la méthode la plus sûre soit l'essai direct : il faudrait préparer, avec des quantités connues de corps tensioactif, de solvant et d'eau, et en se plaçant dans des conditions standisées, des émulsions de même finesse, dont on comparerait les stabilités.

Les mesures de tensions interfaciales peuvent cependant donner des résultats. En toute rigueur, pour comparer deux émulsifiants, il faudrait suivre, au tensiomètre enregistreur, l'abaissement de tension qu'ils provoquent ; plus l'abaissement sera rapide, plus l'émulsionnant devrait être actif.

Nous ne disposons pas de l'appareillage nécessaire pour ces mesures. La difficulté peut cependant être tournée : au lieu de suivre les variations de tension interfaciale en fonction du temps, on peut mesurer l'abaissement de tension provoqué par un certain corps, au bout d'un temps donné, dans des conditions expérimentales fixes.

Soit un couple de deux liquides dont la tension interfaciale est σ .

Mettons en présence les deux liquides, après avoir préalablement dissous dans l'un d'eux une certaine quantité de composé tensioactif 1 (dont nous fixons la concentration C). Au tensiomètre enregistreur, nous observerons un abaissement de la tension interfaciale, qui sera représentée en fonction du temps par la courbe 1. Cette courbe part du point A tel que $\text{OA} = \sigma$, et a une

asymptote horizontale d'ordonnée OB, qui représente la tension interfaciale à l'équilibre des deux liquides donnés, en présence d'une concentration C du corps tensioactif 1 (fig. 12).

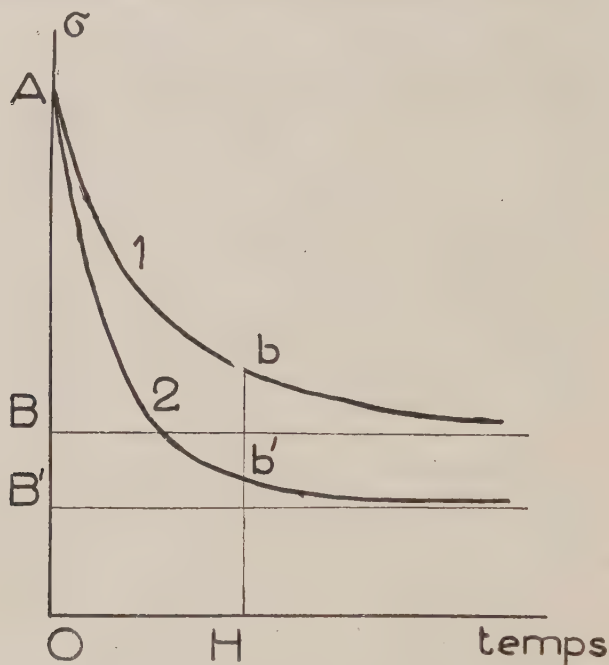


Fig. 12. — Variation de la tension interfaciale en fonction du temps.

Recommençons l'expérience en remplaçant 1 par un autre corps tensioactif 2 pris à la même concentration ; nous aurons la courbe 2 dont l'asymptote horizontale a pour ordonnée OB' ; le corps 2 sera dit plus tensioactif que 1 si $OB' < OB$.

Si nous ne disposons pas d'un appareil enregistreur, nous devrons procéder autrement. Nous pourrions, par exemple, laisser les surfaces des deux liquides en contact un temps suffisamment long, et mesurer les tensions interfaciales à l'équilibre.

Nous pourrions aussi mesurer les tensions interfaciales des deux liquides au bout d'un certain temps généralement assez court ; ceci revient à mesurer sur les courbes 1 et 2 les ordonnées Hb et Hb' des points ayant la même abscisse OH. Les mesures, ici, ne seront que relatives.

Nous ne disposons pas d'un tensiomètre de Lecomte du Noüy spécialement adapté à la mesure des tensions interfaciales ; aussi nous sommes-nous servis de préférence de la seconde méthode, en utilisant la pipette de Donnan.

Soit une pipette de la forme ci-contre, remplie par exemple de benzène, et dont l'ajutage plonge dans de l'eau. En ouvrant le robinet supérieur, le benzène s'écoule et, quand son niveau passe du trait 1 au trait 2, il se forme N_0 gouttes à l'ajutage.

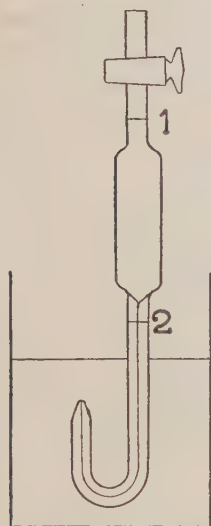


Fig. 13
Pipette de Donnan

Remplaçons le benzène par une solution benzénique d'un corps tensioactif, dont la concentration est connue. La tension interfaciale benzène-eau, dont la valeur était σ_0 , devient σ_1 , et l'écoulement du même volume de liquide donnera N_1 gouttes.

En admettant que l'écoulement obéisse à la loi de TATE, nous aurons :

$$\sigma_1 = \sigma_0 \times \frac{N_0}{N_1}$$

Ceci n'est certainement qu'une approximation assez grossière; on sait que la vérification expérimentale de la loi de TATE

a montré la nécessité d'introduire des termes correctifs plus ou moins compliqués (5). Nous n'avons pas tenu compte de ces termes car, de toute façon, la pipette de Donnan ne peut fournir, en présence d'émulsionnants, qu'une « valeur dynamique » de la tension interfaciale, n'ayant que des rapports plus ou moins lointains avec la tension à l'équilibre ou « tension interfaciale statique ». Pour que la mesure soit précise, il faut que le nombre de gouttes comptées soit assez important (par exemple entre 30 et 250, dans nos mesures). Il est dès lors difficile de laisser à chaque goutte plus de quelques secondes pour se former et se détacher; autrement les mesures deviendraient interminables et on risquerait de se tromper dans la numération des gouttes. Le film d'adsorption n'ayant ainsi le temps de s'édifier que partiellement, il sera essentiel de faire écouler le liquide de la pipette toujours à la même vitesse.

Dans ces conditions, il sera possible, avec une pipette convenablement construite, d'obtenir une « tension interfaciale dynamique » presque égale à celle des solvants purs, en présence d'un corps peu émulsionnant : acide oléique en solution M/500 dans le benzène, et eau.

Si l'on remplace l'eau par une solution de soude M/500, la tension interfaciale mesurée est environ dix fois plus petite, à cause du savon formé.

La tensioactivité des monoesters du glycol, du diglycol, du glycérol et de la pentaérythrite, en solution benzénique et vis-à-vis de l'eau, s'échelonne entre ces deux extrêmes, comme le montrent les résultats suivants :

I. — Mesures avec le tensiomètre Lecomte du Nouy :

Elles ont été réalisées par arrachement d'anneau, avec le tensiomètre simple, seul appareil dont nous disposons (*).

L'anneau est flambé, immergé dans le liquide inférieur (l'eau, dans nos mesures), et la surface recouverte du second liquide (solution de corps tensioactif dans le toluène). On mesure immédiatement la force nécessaire pour arracher l'anneau de l'interface.

Corps essayé	Concentration dans le toluène	Tension interfaciale mesurée
Néant	0	31 dynes/cm
Acide oléique	$\frac{M}{500}$	24
Monopalmitate de glycol	»	28
Monopalmitate de diglycol	»	20
Monolaurate de glycérol	»	15
Monolaurate de pentaéryth.	»	2-3
Monopalmitate de pentaéryth.	»	2-3
Monooléate de pentaéryt.	»	2

Les résultats présentent des divergences atteignant jusqu'à 10 % en valeur relative, selon que l'on laisse séjourner plus ou moins longtemps (quelques minutes) l'anneau à l'interface avant

(*) Nous remercions M. le Professeur TIAN qui a bien voulu nous prêter cet appareil.

d'exercer la traction, puis de l'arracher. Cela est d'ailleurs naturel, avec le tensiomètre simple, qui n'est pas prévu pour de telles mesures.

II. — Mesures avec la pipette de Donnan :

Nous rappelons qu'il est essentiel de faire toujours écouler le contenu de la pipette avec une même vitesse. On y arrive en enfonçant l'ajutage toujours sous une même profondeur d'eau, grâce à un repère marqué. Nous avons utilisé la même pipette pour toutes les mesures rapportées ci-dessous ; avant chaque série d'essais, elle était soigneusement nettoyée au mélange sulfochromique, puis à l'alcool à 98°, puis au toluène, jusqu'à obtention d'un nombre de gouttes constant pour l'écoulement sous l'eau d'une certaine quantité de toluène pur ; ce nettoyage demande parfois beaucoup de patience.

Nous avons d'abord vérifié que des corps peu actifs comme émulsionnants ne donnaient ainsi qu'un faible abaissement de tension interfaciale eau-toluène purs, arbitrairement prise égale à 100.

Corps essayé	Concentration	Tension interfaciale relative
Néant		100
Acide oléique	0.5 pour 1.000	94
Acide oléique	5 pour 1.000	86
Alcool cétylique	5 pour 1.000	100
Tétraoléate de pentaérythrite	5 pour 1.000	101

Puis nous avons comparé l'efficacité des monoesters de divers polyalcools :

- celle des monoesters de la pentaérythrite et de divers acides gras ;
- et celle de divers esters de la pentaérythrite et de l'acide laurique, plus ou moins riches en hydroxyles libres.

Les mesures ont été faites en solution toluénique, vis-à-vis de l'eau (le toluène est un solvant plus facile à se procurer que le benzène avec lequel nous avons commencé nos essais).

Tableau 1. — Comparaison de l'activité des monoesters de divers polyalcools.

Corps essayé	Concentration	Tension interfaciale relative
Monopalmitate de glycol .	$\frac{M}{200}$	82
Monopalmitate de diglycol	$\frac{M}{400}$	84
Monolaurate de glycérol .	$\frac{M}{500}$	62
Monolaurate de pentaérythrite	$\frac{M}{500}$	22,4
Monopalmitate de pentaérythrite	$\frac{M}{500}$	25

Tableau 2. — Comparaison des monoesters de la pentaérythrite et de divers acides gras :

Monoester de l'acide	Concentration	Tension interfaciale relative
Laurique	$\frac{M}{500}$	22.4
Laurique	$\frac{M}{1.500}$	53
Palmitique	$\frac{M}{500}$	24.8
Palmitique	$\frac{M}{700}$	30.4
Stéarique	$\frac{M}{500}$	26
Oléique	$\frac{M}{500}$	16

Comparaison de l'efficacité des laurates de pentaérythrite plus ou moins hydroxylés :

Nous n'avons pas réussi à préparer les di et tri-esters de la pentaérythrite suffisamment purs. Aussi avons-nous fait des

essais comparatifs de tensioactivité sur les mélanges obtenus en estérifiant l'acide laurique par des excès variables de pentaérythrite. Ces esters bruts sont presque neutres (moins de 1 % d'acidité libre) et définis par leur indice d'hydroxyle.

Rappelons que les valeurs calculées pour cet indice sont de :

- 0 pour le tétralaurate de pentaérythrite ;
- 81 pour le trilaurate ;
- 224 pour le dilaurate ;
- et 528 pour le monolaurate.

Tableau 3. — Variation de la tension interfaciale en fonction de l'indice d'hydroxyle.

Indice d'hydroxyle des esters lauriques	Concentration	Tension interfaciale relative
0 (tétraester)	2 gr./litre	100
168	0 gr. 70/litre	65
310	0 gr. 70/litre	37
392	0 gr. 70/litre	33
500	0 gr. 70/litre	24
monoester pur	0 gr. 70/litre	23

Par ailleurs, nous avons fait écouler une solution toluénique d'acide oléique (environ M/500) dans de la soude aqueuse N/500. La tension interfaciale relative était alors de 11 seulement.

Il aurait été intéressant de faire figurer dans les tableaux ci-dessus l'activité interfaciale des esters partiels de la dipentaérythrite mais, comme nous l'avons déjà dit, nous n'avons pu arriver à préparer des monoesters de dipentaérythrite suffisamment purs. A titre d'indication, signalons cependant qu'un laurate brut de dipentaérythrite, dont l'indice d'hydroxyle dépassait légèrement la valeur que l'on peut calculer pour le dilaurate ($R\ COO\ CH_2$)₂ C₄H₇O₂ (CH₂OH)₃ était un peu moins tensioactif que le monolaurate de pentaérythrite, vis-à-vis de la pipette de Don-

31

nan (tension interfaciale dynamique observée — de la tension

100

interfaciale eau-toluène purs, pour une concentration de 0 gr 70 de composé dans 1.000 cc de toluène).

Nous pouvons résumer ces résultats :

Les esters partiels de polyalcools abaissent les tensions interfaciales entre l'eau et les liquides organiques d'autant plus qu'ils contiennent plus d'hydroxyles libres. Les monoesters du glycol et du diglycol paraissent peu actifs ; les monoglycérides le sont bien davantage et surtout encore plus les monoesters de la pentaérythrite.

Il y a intérêt à employer des mélanges aussi riches que possible en monoesters de pentaérythrite lorsqu'il s'agit d'abaisser une tension interfaciale. Cependant, on voit que des produits d'estérification de la pentaérythrite encore assez pauvres en hydroxyles sont déjà aussi tensioactifs que les monoglycérides (comparer tableaux 1 et 3).

Les laurates et surtout oléates partiels de pentaérythrite paraissent, dans des conditions identiques, être légèrement supérieurs aux esters partiels des autres acides gras (C_{14} , C_{16} , C_{18} saturés). Cette différence, répétons-le, ne semble pas être grande ; seule une étude avec un tensiomètre à enregistrement permettrait de la préciser.

De toutes façons, ces esters partiels semblent nettement moins tensioactifs que les savons de soude des mêmes acides gras.

L'abaissement de tension interfaciale, nous l'avons dit, n'est d'ailleurs qu'un aspect du problème de la stabilité des émulsions. Plus importante est la formation d'une « mince couche de passage à l'interface eau-liquide organique ou « film interfacial » (3).

Il est facile de voir que les monoesters de la pentaérythrite peuvent former des films d'adsorption.

La chose est particulièrement nette à la surface de l'eau ; ce liquide tiédi est additionné de quelques millièmes de son poids de monolaurate, par exemple, mousse abondamment par barbotage d'air.

À la surface des huiles paraffiniques, on peut également constater le même fait, quoique plus difficilement. On y arrive en généralisant les observations de R. MERIGOUX (6) sur le ruissellement de l'eau souillée par des traces d'acide oléique.

Si l'on met dans un flacon rigoureusement propre de l'eau distillée, elle-même rigoureusement propre, et que l'on agite, l'écoulement le long des parois ne présente aucune perturbation, l'eau ruisselle vers le fond et la couche mouillant le verre s'aminuit peu à peu. Mais si l'eau est souillée par une trace d'acide oléique, même très faible, le ruissellement est troublé ; on voit

un anneau qui se détache du rebord de la nappe liquide du fond et qui s'élève le long de la paroi pour s'immobiliser le plus souvent à une certaine hauteur. Cet anneau semble constitué par une brusque courbure de la surface du liquide qui ruisselle contre le verre ; cette discontinuité dans la surface réfringente entraîne une L'étude du phénomène montre qu'il s'est formé le long de la paroi du flacon, une gaine de liquide uniquement due à la présence d'une couche monomoléculaire d'acide oléique à la surface de l'eau ; l'année observée correspond à la limite supérieure de la gaine.

Il se trouve que de petites quantités de monoesters de la pentaérythrite, dissous dans de l'huile de paraffine tiède (pour que l'ester soit liquide), peuvent donner un phénomène analogue. Un tel fait ne semble pas avoir été signalé jusqu'ici. Il a pourtant une importance théorique : c'est la réciproque de la formation des couches minces de corps gras à la surface de l'eau.

L'observation de l'anneau formé est malheureusement moins facile qu'avec l'eau souillée d'acide oléique ; elle est gênée par la viscosité de l'huile de paraffine (beaucoup plus grande que celle de l'eau) et la solubilité du monoester dans l'huile, beaucoup plus forte que celle de l'acide oléique dans l'eau. La couche mince ainsi formée n'apporte pas de changement sensible à la tension superficielle de l'huile de paraffine ou des solvants organiques, à la différence des couches d'acide oléique étendues sur l'eau. J'attribue ce fait à la faible différence qui existe entre les tensions superficielle du monooléate de pentaérythrite et l'huile de paraffine (4 dynes environ).

Les monoesters de la pentaérythrite favorisent la formation des émulsions *eau dans huile*. Ce fait est en accord avec une règle généralement acceptée aujourd'hui : « le type de l'émulsion est déterminé par la solubilité de l'agent émulsionnant, la phase continue étant celle qui dissout ce corps ». En effet, ces monoesters sont plus ou moins solubles dans les liquides organiques, tandis qu'avec l'eau ils ne fournissent que des suspensions laiteuses.

Ceci a un intérêt théorique. HARKINS (7) avait tenté d'expliquer les types opposés d'émulsions donnés par les savons alcalins, d'une part, et les savons de chaux, d'autre part, par des considérations d'encombrement spartial. Représentant les savons de soude par le schéma : —o, où le groupe COO Na terminal est plus volumineux que la section transversale de la molécule,

tandis que c'est l'inverse pour les savons de chaux, où deux chaînes grasses sont rattachées à un atome de Ca par leurs carboxyles terminaux, il supposait que les films de ces savons tendaient à se recourber de façon inverse :

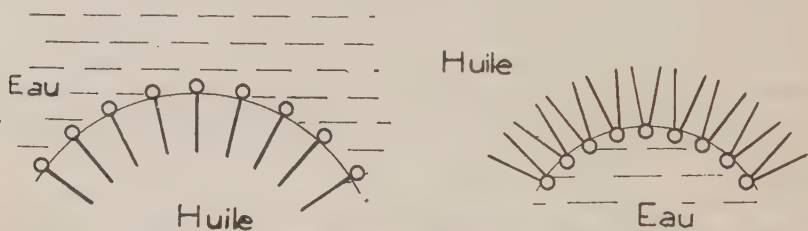


Fig. 14. — Emulsions de types opposés formées par les savons de sodium et de calcium.

et, comme les groupements COO M tendent constamment à s'orienter vers l'eau, on devrait ainsi obtenir des émulsions d'eau dans l'huile avec les savons de calcium et non pas avec les savons de soude. C'est bien ce que montre l'expérience, mais de nombreuses critiques ont montré que cette vérification n'est qu'une coïncidence fortuite. Revenons aux monoesters de la pentaérythrite; si l'hypothèse de HARKINS était exacte, on devrait avoir avec ces corps des émulsions d'huile dans l'eau, la couche de passage s'orientant comme le montre le schéma ci-contre, où le monoester $\text{CH}_2 (\text{CH}_2)_n \text{COO} - \text{CH}_2 (\text{CH}_2\text{OH})_3$ est symbolisé par

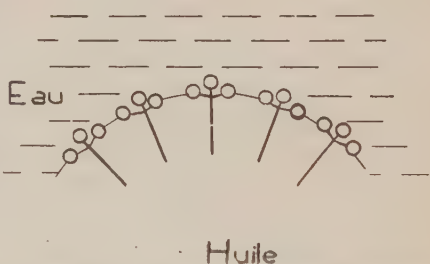


Fig. 15. — Emulsions que devraient former les monoesters de la pentaérythrite, d'après HARKINS.

C'est exactement le contraire que l'on observe, comme d'ailleurs avec les monoglycérides, et ceci est une raison de plus pour rejeter la théorie de HARKINS.

Des essais pratiques nous ont montré que ces monoesters sont notablement moins efficaces que les savons comme émulsionnants. Là où les savons fournissent, par simple agitation d'un solvant organique avec de l'eau, de bonnes émulsions, les monoesters ne donnent en général que des suspensions grossières. Par ailleurs, les systèmes ainsi préparés sont beaucoup plus stables avec l'huile de vaseline qu'avec le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone ; ainsi, une huile de graissage contenant 4 % de monostéarate de pentaérythrite a pu absorber, par broyage au

mortier, 40 % de son poids d'eau, l'émulsion obtenue s'est conservée deux ans. En fait, l'examen a montré que la solubilité du monostéarate dans l'huile en question n'atteignait pas 4 % ; et un facteur de stabilité qui est certainement important est la précipitation de ce monoester sous forme colloïdale, au sein de l'huile même : les gouttelettes d'eau sont dispersées dans le magma formé.

Dans l'ensemble, les monoesters que nous avons examinés paraissent devoir être utilisables essentiellement dans les émulsions à forte viscosité, voire même presque solides (margarines, graisses consistantes, cosmétiques). Leur efficacité n'atteint pas celle des esters de polyglycols tels que les Emulphors, mais ils deviennent intéressants là où il est impossible d'utiliser des dérivés du glycol à cause de leur toxicité. Pour la préparation des « huiles solubles » (émulsions d'huile minérale et d'eau) que l'on utilise dans le travail des métaux et la lubrification des machines-outils, les mêmes monoesters paraissent être à la fois trop coûteux et d'une efficacité insuffisante pour pouvoir supplanter les divers savons que l'on utilise actuellement dans ce but. Il est probable que, en estérifiant les hydroxyles libres des monoesters par l'acide sulfurique, l'on obtiendrait des émulsionnants beaucoup plus actifs, et ce serait là un nouveau sujet de recherches.

BIBLIOGRAPHIE

Généralités : CLAYTON. — *The theory of emulsions and their technical treatment* (CHURCHILL, London).

1. HILLYER. — *J. Am. Chem. soc.* **25**, 513 (1903).
 2. DU BOIS, ROBERTS. — *J. phys. chem.* **35**, 3070 (1931) : The free electrical charge on droplets of insoluble liquids in water.
 3. DERVICHIAN et LACHAMPT. — *Bull. soc. chem. Fr.* **1946**, 486 : Du rôle des couches superficielles. Structure moléculaire et rôle des émulsionnants. Structure et rôle des moussants.
 4. R. MERIGOUX et M. AUBRY. — *Journ. Chim. phys.* **36**, 221 (1939) : Phénomènes d'absorption entre phases liquides.
 5. Par exemple : HARKINS et HUMPHREY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 228-246 (1916) : Surface tension, I, II, III.
 6. R. MERIGOUX. — *Thèse - Paris* 1938. Pages 17 à 36.
 7. HARKINS et KEITH. — *Science*, **59**, 463 (1924) : The oriented wedge theory of emulsions and the inversion of emulsions.
-

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1. — Nous avons préparé les esters complets de la pentaérythrite et de quelques acides gras saturés ; les principales constantes physiques de ces corps ont été déterminées, et montrent leur grande ressemblance avec les triglycérides.

2. — Nous avons étudié les différents facteurs qui favorisent la formation des monoesters de la pentaérythrite, lors de l'estérification des acides gras par un excès de ce polyalcool. Ceci nous a conduit à revoir la préparation des monoglycérides par estérification directe.

Nous avons pu montrer qu'un facteur essentiel, dans les deux cas, est la solubilité du polyalcool dans ses esters partiels ; cette solubilité croît avec la température, ce qui fait augmenter la proportion de monoesters dans le mélange d'estérification.

3. — On peut accroître la solubilité de la pentaérythrite dans ses esters gras en réalisant l'estérification en présence de phénol qui constitue un solvant mutuel. Il est possible ainsi d'obtenir des rendements élevés en monoesters mais, si l'on opère sur des quantités importantes, la longueur des manipulations permet à des phénomènes de transestérification d'avoir lieu, avec abaissement de la teneur en monoesters.

4. — Les savons alcalins peuvent aussi jouer le rôle de solvant mutuel. Ceci montre que ces corps, dans la synthèse industrielle des monoglycérides, ne sont pas de simples catalyseurs de transestérification, puisqu'ils peuvent déplacer l'équilibre final du côté des monoesters. Mais ils peuvent provoquer la condensation des polyalcools sur eux-mêmes avec élimination d'eau, ce qui diminue la teneur en hydroxyles libres des produits obtenus.

5. — La solubilité mutuelle des polyalcools gras dans leurs esters partiels diminue dans l'ordre :

— diglycol - glycérol - pentaérythrite - dipentaérythrite -

— et acide laurique - acide myristique - acide palmitique -
acide stéarique ;

et cela influe directement sur la facilité d'obtention des mono-
esters.

6. — Quand l'acide stéarique est estérifié par des excès croissants de pentaérythrite, en milieu homogène (dans le phénol) on obtient des esters dont les indices d'hydroxyles correspondent à ce que fait prévoir la théorie de distribution au hasard, sauf quand l'excès de pentaérythrite devient considérable (on a alors un peu moins de monoester qu'il n'en était prévu).

Quand l'on n'est plus en milieu homogène — ce qui est le cas le plus général, dans l'estérification des polyalcools par les acides gras, sans catalyseurs alcalins et sans solvants mutuels — la loi de distribution de hasard apparaît comme une loi limite, dont on peut se rapprocher plus ou moins en soumettant le mélange de polyalcool et de ses esters à une agitation suffisante.

7. — Quelques monoesters de la pentaérythrite ont pu être isolés, par cristallisations fractionnées, des mélanges riches en monoesters que nous avons préparés. Ces cristallisations sont difficiles et donnent de mauvais rendements.

8. — Des essais de préparation de diesters de la pentaérythrite à partir des dérivés dihalogénés de ce polyalcool, n'ont fourni que des mélanges d'esters plus ou moins hydroxylés, par suite d'une inévitable transestérification.

Nous avons montré que ce fait se produit même dans le cas particulièrement simple des savons alcalins réagissant sur la monochlorhydrine du glycol.

9. — Nous avons fait, avec la pipette de Donnan, des mesures qui montrent la nette supériorité des monoesters de la pentaérythrite sur les monoglycérides, en tant qu'abaisseurs de tension interfaciale. Mais ces monoesters restent en pratique des émulsionnants beaucoup moins efficaces que les savons.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
 CHAPITRE PREMIER :	
Faits expérimentaux déjà observés sur les esters des acides gras supérieurs et des polyalcools	9
 CHAPITRE II :	
Préparation des matières premières utilisées. Méthodes analytiques employées.....	17
 CHAPITRE III :	
Préparation des esters complets de la pentaérythrite.....	25
 CHAPITRE IV :	
Préparation des manoesters de la pentaérythrite par estérification directe	29
<i>Première partie</i> : Etude de l'estérification du glycérol par les acides gras	41
<i>Deuxième partie</i> : Estérification de la pentaérythrite par les acides gras	51
<i>Troisième partie</i> : Estérification en présence de tiers-solvants. 61	
I. — Estérification de la pentaérythrite par les acides gras, dans le phénol	61
II. — Estérification des acides gras et des polyalcools, en présence de savons alcalins.....	66
III. — influence des catalyseurs alcalins sur la transestérification par le glycérol et par la pentaérythrite	67
<i>Quatrième partie</i> : Comparaison des résultats obtenus avec les prévisions de la théorie de distribution au hasard....	73
1°) Estérification du glycérol.....	73
2°) Estérification de la pentaérythrite.....	79
3°) Isolement des monoesters de la pentaérythrite....	84
<i>Appendice</i> : Application de la loi de distribution au hasard à l'estérification de certains hexoalcools.....	89

CHAPITRE V :

Essais de préparation des diesters de la pentaérythrite....	97
Etude de la première méthode.....	98
Etude de la seconde méthode.....	100
Etude de la troisième méthode.....	110

CHAPITRE VI :

Propriétés émulsionnantes des esters partiels de la penta- érythrite	113
RESUME et CONCLUSIONS	129

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

COMPARAISON DES SPECTRES RAMAN
ET DES SPECTRES INFRA-ROUGES

Vu et approuvé :

Marseille, le 8 Décembre 1948

Le Doyen,

E. TRAYNARD

Vu et permis d'imprimer :

Aix-en-Provence, le 11 Décembre 1948

Le Recteur,

J. BLACHE

